

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Sintesi e Caratterizzazione di Polimeri da Fonte
Rinnovabile Rinforzati a Grafene**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Stefano Benedetti

RELATORE

Prof. Loris Giorgini

CORRELATORI

Prof. Laura Sisti

Dott. Grazia Totaro

Dott. Micaela Vannini

Indice

1. Introduzione	1
1.1. Poliammidi	1
1.1.1. Poliammide-11 (PA11)	1
1.1.2. Poliammide-6,10 (PA6,10)	3
1.2. Poliesteri basati su FDCA	3
1.2.1. PPF e PHF	4
1.3. Nanocompositi	5
1.3.1. Grafene	6
1.3.2. Proprietà Meccaniche del grafene	7
1.3.3. Altre Proprietà del grafene	8
1.3.4. Sintesi del grafene	8
1.3.5. Ossido di grafene	9
1.3.6. Utilizzo del grafene nei nanocompositi	10
2. Scopo della Tesi	11
3. Risultati e Discussione	14
3.1 Caratterizzazione dei campioni di PA11	14
3.1.1. NMR	14
3.1.2. Viscosimetria	15
3.1.3. Analisi termica: TGA e DSC	16
3.1.4. Analisi Dinamico Meccanica	21
3.1.5. Difrattometria	24
3.2. Caratterizzazione dei campioni di PA6,10	26
3.2.1. NMR	26
3.2.2. Viscosimetria	27
3.2.3. Analisi termica: TGA e DSC	27
3.2.4. Analisi Dinamico Meccanica	29
3.2.5. Difrattometria	30
3.3. Caratterizzazione dei campioni di PPF	32
3.3.1. NMR	32
3.3.2. GPC	33
3.3.3. Analisi termica: TGA e DSC	34
3.3.4. Analisi Dinamico Meccanica	36

3.3.5. Diffrazione	38
3.4. Caratterizzazione dei campioni di PHF	39
3.4.1. NMR	39
3.4.2. Analisi termica: TGA e DSC	40
3.4.3. Diffrazione	41
4. Conclusioni	43
5. Metodologie e Strumentazione	45
5.1. Procedure di sintesi	45
5.1.1. Sintesi della Poliammide-11 (PA11) e preparazione dei nanocompositi a base di grafene	45
5.1.2. Sintesi della Poliammide-6,10 (PA6,10) e preparazione dei nanocompositi a base di grafene	47
5.1.3. Sintesi del Polipropilene-2,5-funadicarbossilato (PPF) e preparazione dei nanocompositi a base di grafene	49
5.1.4. Sintesi del Poliesilene-2,5-funadicarbossilato (PHF) e preparazione dei nanocompositi a base di grafene	50
5.2. Strumentazione per le sintesi e reagenti	51
5.3. NMR	53
5.4. TGA	53
5.5. DSC	53
5.6. Viscosimetria	54
5.7. GPC	54
5.8. DMTA	54
5.9. Diffrazione	55
6. Bibliografia	56
7. Ringraziamenti	61

1. Introduzione

1.1. Poliammidi

Le poliammidi, conosciute comunemente col nome di nylon, furono sintetizzate inizialmente dalla DuPont tra gli anni '30 e '40 e fu Wallace Carothers il primo a sintetizzare le fibre poliammidiche oggi note col nome nylon 6,6 e la produzione raggiunse in pochi anni l'ordine delle tonnellate di tessuto lavorato all'anno¹.

Chimicamente, si tratta di polimeri ottenuti per condensazione tra un acido carbossilico ed una ammina, e tali gruppi possono trovarsi sia sulla stessa molecola, che differisce quindi come funzionalità tra la testa e la coda e costituirebbe l'unico monomero della poliammide, o su due molecole diverse, ovvero i futuri costituenti del polimero, cioè un diacido ed una diammina². Tali costituenti delle poliammidi ritrovano tali funzionalità su una catena alifatica, mentre se sono presenti degli anelli aromatici si distinguono nella sottoclasse delle poliamidi.

Le caratteristiche delle poliammidi tra loro non differiscono molto, ma sono comunque interessanti dal punto di vista applicativo: esse costituiscono una famiglia facente parte delle termoplastiche molto performanti, infatti presentano ottime proprietà meccaniche anche ad alte temperature, bassa permeabilità ai gas ed ai composti organici, alta resistenza all'abrasione e agli attacchi chimici³. Sono per questo usate in ambiti molto diversi tra loro, come il settore automobilistico, il settore elettronico, settori ingegneristici, la costruzione immobiliare, tessuti sportivi, packaging, etc^{3,4}... Negli ultimi anni le poliammidi hanno attirato su di loro un ampio interesse dovuto alla loro ottima predisposizione nell'impiego come matrici polimeriche in cui intercalare rinforzi in scala nanometrica a base di carbonio, come nanotubi o fogli di grafene⁵.

1.1.1. Poliammide-11 (PA11)

La poliammide-11, commercialmente nota come nylon 11 o Rilsan, è uno dei polimeri derivanti da fonte rinnovabile più studiati e conosciuti. Già nel lontano 1938 Joseph Zeltner, ispirandosi ai lavori di Wallace Carothers che aveva sintetizzato il nylon 10 dall'amminoacido separato dall'olio di ricino per conto della DuPont, era riuscito dallo stesso olio a preparare l'acido undecilenico, utilizzato tutt'ora in industria come precursore dell'acido aminoundecanoico⁶ (Figura 1.1). Quest'ultimo, che si presenta come un solido bianco cristallino inodore, costituisce l'unico monomero che per condensazione forma la poliammide-11 ed è attualmente l'uso più importante di

questo composto^{7,8}. Questo fa della PA11 un'importante biopolimero industriale, derivante da fonte rinnovabile, con un importante impatto ecologico rispetto alle termoplastiche di qualità comparabili.

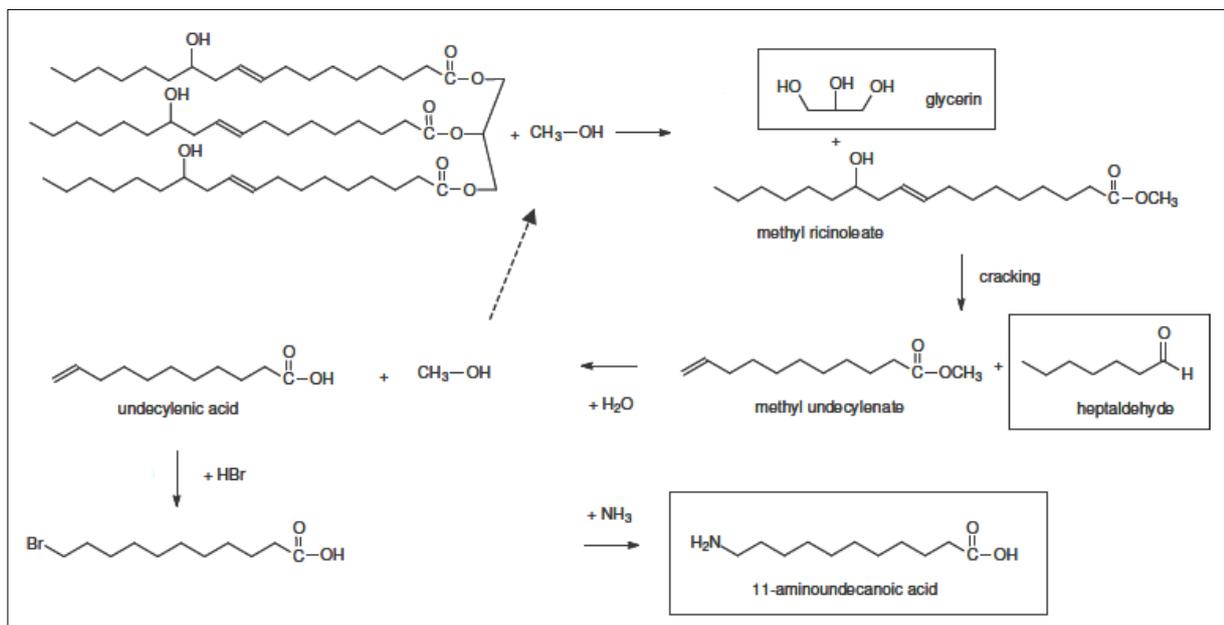


Figura 1.1 – Schema di sintesi dell'acido aminoundecanoico.

La PA11 possiede una buona durezza fino a temperature molto basse (-70°C) e la sua struttura prevalentemente apolare, con presenza più rara di legami ammidici rispetto ad altre poliammidi le conferiscono una certa idrofobicità all'acqua, che viene assorbita dal polimero in quantità relativamente molto basse, rendendo il polimero stabile dimensionalmente anche in ambienti umidi⁹. Altre proprietà che rendono interessante questa poliammide sono una densità di circa 1,04g/cm³, abbastanza ridotta rispetto ad altri polimeri della stessa categoria come la poliammide-6, ed una buona impermeabilità ai gas.

Le aziende produttrici, tra cui la Arkema, impiegano la PA11 per un'ampia varietà di prodotti, grazie alle sue proprietà ed al basso impatto ambientale. Tra i principali utilizzi troviamo la formazione di tubi per i settori automobilistico, aerospaziale, pneumatico, medico e di condotti, che sfruttano la sua scarsa idrofilicità, la sua resistenza agli agenti chimici e al calore e la sua flessibilità. Altri settori in cui questa plastica è impiegata sono quello del rivestimento di parti metalliche, quello tessile e quello legato alle attività sportive¹⁰.

1.1.2. Poliammide-6,10 (PA6,10)

La poliammide-6,10, in commercio venduta sempre sotto il nome di nylon, in questo caso nylon 6,10, od oggi giorno anche Radilon D, è un polimero sintetizzato a partire dall'esametildiammina, ovvero una diammina alifatica con 6 atomi di carbonio, e l'acido sebacico, un acido alifatico dicarbossilico con catena carbonica di 10 unità.

A differenza della PA11, questa poliammide è composta solo in parte da materiale rinnovabile: la diammina costituente è infatti di origine petrolifera, utilizzata prevalentemente per la produzione di polimeri, tra cui il più famoso e diffuso nylon 6,6¹¹. L'acido sebacico, o acido decandioico, è invece prodotto dal cracking dell'olio di ricino, e costituisce la parte rinnovabile del copolimero¹².

L'esistenza della PA6,10 acquisisce senso ecologico sotto una prospettiva secondaria: si tratta infatti di un prodotto che sfrutta le qualità di un monomero, la diammina, industrialmente ancora molto diffuso, di facile reperibilità e la cui produzione è elevata, ma il cui scopo è quasi unitario. A questo si unisce la rinnovabilità di uno dei vari prodotti derivanti dalla pianta del ricino, creando un materiale che industrialmente risulta attualmente sostenibile sia economicamente che ecologicamente.

Essendo un prodotto misto, costituisce una produzione di nicchia e poco si trova in letteratura, nonostante le sue proprietà, che in generale sono vicine a quelle delle altre poliammidi, ma sono in parte diverse: presenta una stabilità dimensionale migliore di quelle a pura derivazione petrolifera, oltre ad una resistenza chimica migliore, ed è più resistente alle alte temperature rispetto ad alcune poliammidi di derivazione naturale, come il nylon 12. Per questi motivi il principale impiego della PA6,10 ruota attorno alle applicazioni di movimentazione di liquidi e di gas e sistemi idraulici¹³.

Industrialmente, attualmente, viene preparata per policondensazione interfacciale sotto agitazione, in cui la diammina è disciolta in acqua, mentre il diacido, a volte precedentemente trattato per formare un cloruro, è disciolto in un solvente organico¹⁴.

1.2. Poliesteri basati su FDCA

L'acido furan-2,5-dicarbossilato, o FDCA, è un acido dicarbossilico sostituito nelle posizioni immediatamente adiacenti all'eteroatomo e membro della famiglia dei furani, eterocicli aromatici a cinque unità con un atomo di ossigeno al posto di un

carbonio che genera aromaticità grazie a uno dei suoi doppietti elettronici liberi delocalizzati per l'intero anello. Si tratta di uno dei potenziali monomeri rinnovabili su cui si sono incentrate molteplici ricerche nell'ultimo decennio: l'interesse che ruota attorno a questa molecola, infatti, si basa sulla possibilità di essere impiegato come sostituto di derivazione non fossile dell'acido tereftalico¹⁵, un acido dicarbossilico anch'esso aromatico, ma composto da un anello benzenico disostituito in posizione para.

L'acido tereftalico è ampiamente impiegato in industria per la produzione di poliesteri "tereftalati", il più comune dei quali è senz'altro il polietilentereftalato, più conosciuto con la sua sigla PET. La principale applicazione di questa termoplastica si ritrova nell'ambito alimentare, essendo una plastica adatta al contatto con liquidi ed alimenti, per film, tubi, fibre, contenitori e soprattutto bottiglie¹⁶. Non mancano però le applicazioni differenziate dall'utilizzo in stile "commodity", che vede il polimero impiegato nella creazione di corde per imbarcazioni, vele, indumenti o vasi sanguigni artificiali¹⁷.

Come già detto, per quasi tutti i biopolimeri, uno degli scopi principali è arrivare a sostituire i monomeri delle plastiche di derivazione petrolifera con i monomeri derivanti da prodotti rinnovabili, e l'FDCA ne è un esempio: esso infatti è stato inizialmente sintetizzato a partire da polisaccaridi e zuccheri C6 basati su unità glicosidiche C5, come gli acidi aldarici¹⁸, ma molte altre vie sono state esplorate, come l'ossidazione o la sostituzione catalitica di prodotti di derivazione furanica; il furano stesso è infatti un prodotto di origine naturale¹⁹. Tracce di FDCA sono persino state trovate nell'urina umana, suggerendo una possibile via di produzione biologica²⁰.

Nonostante le differenze tra FDCA e acido tereftalico che si ripercuotono anche a livello strutturale, le somiglianze con i più diffusi poliesteri in termini di proprietà sono molte, ed esistono già svariate applicazioni di poliesteri prodotti con questo monomero eco-compatibile, anche se alcune barriere da superare rimangono: una su tutte riguarda la già citata sintesi del monomero dagli zuccheri, che sarebbe fonte di grandi produzioni a basso costo, ma il quale meccanismo non è ancora del tutto chiaro e poco selettivo²¹.

1.2.1. PPF e PHF

La principale formazione di poliesteri che utilizzano come monomero l'FDCA, in linea con la produzione dei corrispettivi polimeri di largo consumo, vede questa

molecola impiegata con glicoli, o dioli; i più usati di questi ultimi sono a funzionalità piazzate agli estremi della catena alifatica, ed il più usato in assoluto è sicuramente il glicole etilenico, per via del suo largo impiego nella formazione di bottiglie e contenitori alimentari¹⁶.

Poliesteri meno diffusi e più tecnici impiegano invece glicoli a catena più lunga: questo è il caso del poli(propilen furan-2,5-dicarbossilato), o PPF (chiamato in inglese anche PTF, dal nome poly(trimethylene furan-2,5-dicarboxylate)) e del ancor meno diffuso poli(esilen furan-2,5-dicarbossilato), o PHF dall'inglese. Essi sono sempre il corrispettivo biopolimerico degli analoghi tereftalati (o in alcuni casi naftalati)²².

I poliesteri costituiti con catene alifatiche di diversa lunghezza mostrano proprietà altrettanto diverse, dalla impermeabilità ai gas migliorata all'allungamento sotto stress, alla diversa struttura cristallina od addirittura prevalenza di struttura amorfa nel caso di catene alifatiche dispari^{22,23}. Attualmente queste proprietà portano a lavorazioni che impiegano questi polimeri nella formazione di varie tipologie di fibre.

1.3. Nanocompositi

Nonostante siano stati fatti numerosi passi in avanti e siano ancora impiegate ingenti risorse per la realizzazione dei polimeri, ricercando innovazioni sia nel processo sintetico di quelli più noti che nella scoperta di nuovi materiali, in molti casi le proprietà delle matrici polimeriche, da sole, risultano alquanto modeste: le proprietà meccaniche, di ampio spettro, variano in generale relativamente poco tra i polimeri, che essi siano amorfi o cristallini, se vengono visti nell'ottica del fatto che in molti casi la temperatura di transizione vetrosa si avvicina a quella ambiente e che i moduli elastici crollano se essa viene superata²⁴.

Per questo da secoli sono noti i materiali compositi, costituiti da una matrice polimerica di sintesi rinforzata da una dispersione di vari materiali i quali scopi possono essere molteplici, dall'ottenimento di stabilità alla riduzione del costo di produzione, dalla versatilità di metodologie di processo all'aggiunta di qualunque tipo di proprietà chimico-fisica al prodotto finale. Nondimeno, uno degli scopi è l'aumento delle proprietà meccaniche²⁴. Ed è nella storia recente dei materiali rinforzati che compaiono i nanocompositi.

I materiali utilizzati nel rinforzo "macroscopico" sono di solito riempitivi inorganici nella forma di fibre, laminati o particelle, come ad esempio fibre di vetro o di carbonio, fogli di legno, metalli o minerali. Tuttavia questi presentano dei problemi comuni causati

dalle forti differenze tra matrice e rinforzo: degradazione accelerata dovuta ai poco compatibili indici di espansione termica, aumento modesto delle proprietà, fallimenti critici dovuti alla scarsa interazione interfacciale²⁵. Tutte queste problematiche vengono meno se il rinforzo è invece costituito da materiali su scala nanometrica, fattore che aumenta l'interazione e la compatibilità tra matrice e riempitivo²⁶.

Attualmente i rinforzi su scala nanometrica più usati e più efficaci sono i nanotubi e nanofibre di carbonio, anche pretrattati, nano particelle inorganiche, come le argille, e strutture nano metalliche^{27,28}. In aggiunta a questi, negli ultimi anni sono comparsi molti studi incentrati sull'utilizzo come rinforzo del grafene.

1.3.1. Grafene

Nel 2010, i due ricercatori Kostya Novoselov e Andre Geim si aggiudicarono il premio Nobel per la Fisica, essendo stati i primi a riuscire a isolare uno strato di grafite dello spessore di un solo atomo, impiegando come materiali di partenza un blocco di grafite e un nastro adesivo²⁹. Da quel momento tale materiale, il grafene, ha suscitato un forte interesse per la comunità scientifica, anche a causa delle sue particolari caratteristiche: i foglietti di grafene sono strati bidimensionali di atomi di carbonio ibridizzati sp_2 , legati a formare figure esagonali disposte in un reticolo a nido d'ape (Figura 1.2).

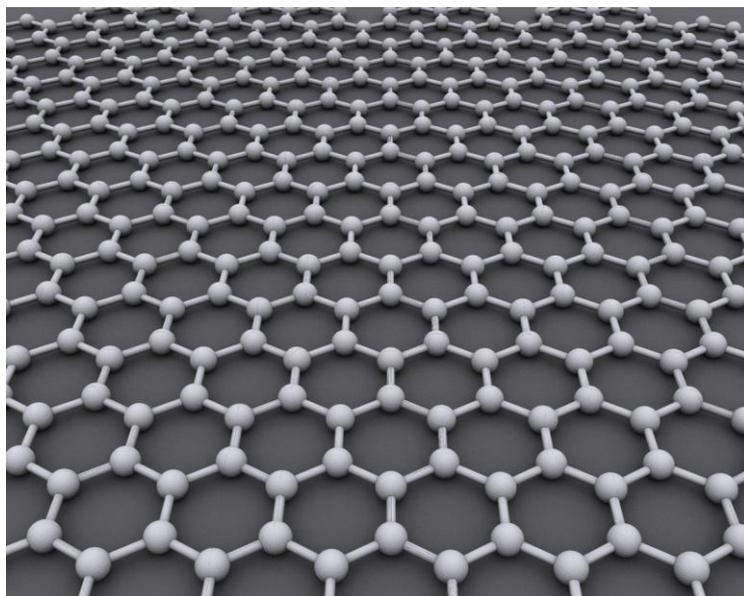


Figura 1.2 - Rappresentazione del grafene

L'orbitale p di ogni atomo di carbonio libero da ibridizzazione e perpendicolare al piano formato dagli orbitali sp_2 contribuisce alla formazione di una nuvola elettronica con carattere di delocalizzazione degli elettroni stessi; è questa nuvola, infatti, che nella grafite, tramite la sovrapposizione degli orbitali p non ibridizzati, consente l'arrangiamento strato su strato dei foglietti di grafene adiacenti, grazie a interazioni di Van der Waals^{30,31}

L'isolamento del grafene rispetto ai suoi analoghi, ovvero i fullereni e nanotubi, forme allotropiche rispettivamente 0D e 1D del carbonio ibridizzato sp_2 ³², è avvenuto solo recentemente poiché era sempre stato ritenuto impossibile da ottenere, in quanto un oggetto di spessore monoatomico era considerato termodinamicamente instabile³³. Tuttavia il grafene risulta non solo stabile, ma proprio per questa sua caratteristica presenta anche impressionanti proprietà elettroniche, termiche, ottiche e meccaniche^{34,35,36}. Per lo scopo di questa tesi, queste ultime proprietà sono quelle che verranno esaminate.

1.3.2. Proprietà Meccaniche del grafene

Le analisi effettuate sul grafene hanno provato che tale materiale presenta uno tra i più elevati moduli elastici e tra le più alte resistenze a trazione rispetto ai materiali fino ad ora scoperti; per determinare tali proprietà, si sono utilizzati diversi metodi. Uno di essi, in grado di analizzare le proprietà meccaniche intrinseche di materiali di dimensioni nanometriche, consiste nell'osservare la variazione delle frequenze dei fononi dopo l'applicazione di sforzi di trazione o compressione assiale del campione mediante spettroscopia Raman³⁷. Si è osservato infatti che nel caso di sollecitazione a trazione si ha una diminuzione delle frequenze dei moti vibrazionali dei fononi, mentre, viceversa, nel caso di compressione del campione si ha un aumento di questi stessi moti³².

Un altro metodo per determinare le proprietà meccaniche del singolo foglietto di grafene consiste nell'effettuare prove di nanoindentatura attraverso l'impiego di microscopi a forza atomica (AFM): la prova si effettua su foglietti di grafene supportati da uno strato di SiO_2 , in cui sono state praticate cavità circolari al fine di ottenere superfici di grafene sospese. I risultati di queste prove mostrano un carico di rottura a trazione, per un foglietto privo di difetti, pari a 42 Nm^{-1} e un modulo di Young di 1.0 TPa , tra i più alti mai misurati per qualsiasi materiale³⁸.

1.3.3. Altre Proprietà del grafene

Vengono qui accennate le altre incredibili proprietà del grafene, poiché esse meritano comunque una menzione in questo elaborato.

Dal punto di vista elettronico, è stato dimostrato che il grafene si comporta come un semimetallo bidimensionale la cui distanza tra la banda di valenza e quella di conduzione è nulla²⁹. Il maggiore effetto che ne deriva è l'elevata mobilità dei portatori di carica, con valori compresi tra $3 \cdot 10^3$ e $15 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ed è possibile arrivare a valori di due ordini di grandezza maggiori²⁹. Inoltre il grafene è il materiale con minore resistività attualmente conosciuto ($1.0 \cdot 10^{-8} \Omega \text{m}$)³⁹.

Dal punto di vista ottico è stato confermato che un singolo foglietto di grafene assorbe il 2.3% della luce incidente su un' ampia gamma di lunghezze d'onda, nonostante sia di spessore monoatomico⁴⁰. L'assorbanza di un singolo foglietto di grafene è costante da 300 a 2500 nm con picco a 250 nm⁴¹.

In ultimo, dal punto di vista termico per il grafene sono stati ottenuti valori di conducibilità termica intorno ai 5000 W/mK per il singolo foglio sospeso e sopra i 4000 W/mK per un flake sospeso^{36,42}, contro i 3000-3500 W/mK dei nanotubi⁴³.

1.3.4. Sintesi del grafene

Per quanto la scoperta di Novoselov e Geim sia incredibile, l'utilizzo di nastro adesivo in industria per separare il grafene dalla grafite risulta indiscutibilmente un'ipotesi da non poter prendere in considerazione. Ma di strada da quel momento ne è stata fatta ed in letteratura si trovano molti articoli a riguardo^{44,45}. Le tecniche di sintesi adottate fino ad ora possono essere classificate in due classici gruppi: bottom-up e top-down.

I metodi bottom-up prevedono la sintesi diretta del grafene a partire da fonti di carbonio; in generale questa via non è praticabile per la produzione in bulk nonostante questo approccio produca fogli privi di difetti⁴⁶. Alcuni esempi possono essere la scarica ad arco o l'apertura dei nano tubi. Tra i più promettenti si ha la deposizione chimica da vapore (CVD) di idrocarburi, impiegata per far crescere foglietti singoli o multipli di grafene su ampie aree di substrato metallico come Ni, Cu e Ru^{47,48}. Oltre ai metodi di deposizione in fase solida, il grafene può essere ottenuto anche in soluzione mediante reazione tra etanolo e sodio, seguita da pirolisi, o attraverso sintesi organica per ottenere idrocarburi poliaromatici simili al grafene^{49,50}.

I metodi top-down, invece, prevedono l'impiego di grafite, economico presente in grandi quantità in natura, costituito da agglomerati di foglietti di grafene. La grafite può essere esfoliata mediante sonicazione in presenza di molecole organiche che, grazie alla formazione di interazioni tra i segmenti idrofobici e la superficie del grafene, sono in grado di intercalarsi tra gli strati. Solitamente si usano surfattanti, molecole di grandi dimensioni, polimeri solubili in acqua o biomolecole^{51,52}. Tali metodi, però, risultano spesso costosi⁵³, portano ad una scarsa resa di foglietti a strato singolo e sono difficilmente riproducibili.

Per far fronte ad una produzione di grafene su larga scala, sono stati quindi studiati metodi che prevedono la conversione chimica della grafite, che viene inizialmente ossidata ad ossido di grafene (GO). Questo è caratterizzato dalla presenza di gruppi epossidici, ossidrilici, carbonilici e carbossilici tra i vari piani, che rendono il materiale più idrofilico, consentendo una più agevole esfoliazione mediante ultrasonificazione in acqua. Il GO, isolante elettrico a causa della perdita di coniugazione elettronica durante l'ossidazione, può essere poi ridotto nuovamente a grafene, ad esempio in presenza di idrazina⁴⁶.

Purtroppo le soluzioni così ottenute, risultano instabili in quanto i foglietti di grafene, a causa del loro carattere idrofobico, tendono a precipitare sotto forma di agglomerati insolubili sia in acqua che in altri solventi. Per evitare ciò, solitamente si utilizzano dei polimeri anionici come stabilizzanti⁵⁴ che vanno a intercalarsi tra i foglietti riducendone le interazioni.

1.3.5. Ossido di grafene

Il GO ricopre una certa importanza nella promettente via di sintesi su larga scala del grafene, ma viene talvolta anche utilizzato come rinforzo. Un paio di motivi possono portare a questa scelta: innanzitutto è di più facile sintesi rispetto al grafene stesso, poiché precursore di quest'ultimo, come detto prima; più interessante, invece, è il fatto che, nonostante il GO (Figura 1.3) sia di spessore più ampio, presentando atomi di ossigeno "perpendicolari" al piano, ed essendo, sempre a causa delle "imperfezioni" meno performante rispetto al grafene puro sia dal punto di vista meccanico che da quello soprattutto elettrico⁵⁵, esso comunque presenta una forte possibilità di integrazione con le matrici polimeriche, per via delle sue funzionalità epossidiche, ossidriliche e carboniliche, tutte polarizzate, che lo rendono in grado sia

di essere in buona parte idrofilico, o anfifilico⁵⁶, sia di essere altamente funzionalizzabile che di avere interazioni con la matrice più forti^{57,58}.

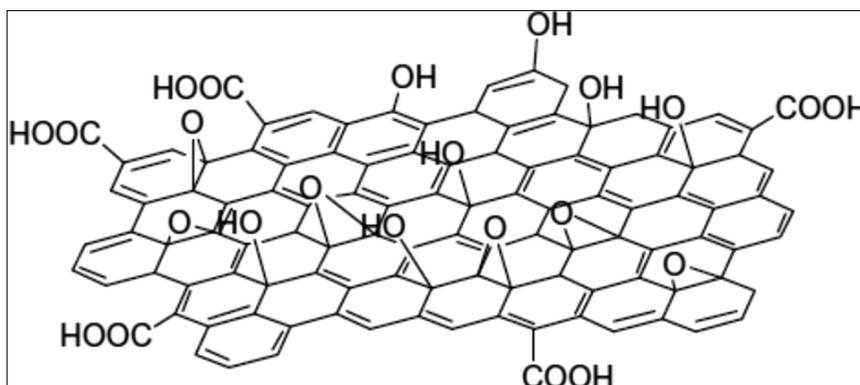


Figura 1.3 - Rappresentazione dell'ossido di grafene

1.3.6. Utilizzo del grafene nei nanocompositi

La formazione dei nanocompositi richiede una dispersione del filler a livello nanometrico per poter raggiungere ottimi risultati. Tuttavia, nel caso del grafene, la dispersione rappresenta una sfida per via delle difficoltà di compatibilità a livello interfacciale; per evitare la funzionalizzazione si utilizza la stessa strada che si percorre per tenerlo in soluzione, ovvero si ricorre a dei surfattanti^{59,60}. Sono tre i processi principali per ottenere i nano compositi grafenici:

- nell'intercalazione tramite soluzione, si sciolgono nello stesso solvente il polimero e il filler, per poi precipitare il composito o far evaporare il solvente⁶¹.
- nell'intercalazione in situ della polimerizzazione, metodo sviluppato dai ricercatori della Toyota, il filler è a contatto col monomero prima della polimerizzazione. Questa soluzione necessita di un certo controllo del processo per favorire una corretta distribuzione del grafene⁶².
- nell'intercalazione in fuso, il filler è aggiunto al polimero, per l'appunto, fuso e sotto agitazione. Il controllo della temperatura è fondamentale per evitare di incorrere nella degradazione delle macromolecole⁶³.

I nanocompositi grafenici e con GO su cui sono stati fatti studi sono innumerevoli e in aumento, le matrici utilizzate vanno dalle poliolefine ai poliuretani, dai polistireni ai polimeri epossidici ed ai biopolimeri, etc., fino ad arrivare a gel o a compositi per uso specifico (fotovoltaico, sensori, barriere per gas, etc)^{46,64}.

2. Scopo della Tesi

Negli ultimi anni una crescente consapevolezza e un incremento nell'interesse dell'opinione pubblica e del mercato verso i materiali biopolimerici ha portato allo sviluppo di diversi polimeri basati su componenti derivanti da fonte rinnovabile. Questi biopolimeri prodotti da biomasse forniscono un'alternativa eco-compatibile ai polimeri convenzionali basati su componenti derivanti dal petrolio, ma in generale presentano proprietà inferiori a quest'ultimi e necessitano di essere rinforzati, ricorrendo alla formazione di compositi, anche se spesso mostrano comportamenti nuovi ed interessanti⁶⁵. In questo contesto, la poliammide-11 (PA11), nonostante faccia parte della classe delle poliammidi, termoplastiche cosiddette "engineering", contrapposte alle "commodity"^{3,4}, presenta alte prestazioni che danno vita ad un ampio spettro di applicazioni, tra cui la formazione di tubi per i settori automobilistico, aerospaziale, pneumatico, medico e di condotti, rivestimento di parti metalliche, creazione di fibre tessili e materiali legato alle attività sportive¹⁰. La PA11 si distingue dalle altre poliammidi per le sue proprietà secondarie oltremodo interessanti e sfruttate nei campi applicativi appena descritti, come ad esempio la forte stabilità dimensionale anche in presenza di umidità⁹. Il fatto che il monomero da cui si ottiene la PA11, ossia l'acido 11-amminoundecanoico derivi completamente da fonte rinnovabile⁶, ovvero dalla pianta del ricino ("Ricinus Communis"), costituisce un enorme vantaggio ecologico⁶⁶. Un'altra alternativa eco-compatibile è rappresentata dai poliesteri basati su acido furan-2,5-dicarbossilato, derivante dai polisaccaridi e dagli zuccheri¹⁸, che andrebbe a sostituire l'acido tereftalico¹⁵ nelle diffuse plastiche tereftalate, come il comune polietilentereftalato (PET), soprattutto nelle applicazioni in ambito alimentare¹⁶. A fronte di un possibile rinforzo, due poliesteri furadicarbossilici di natura più tecnopolimerica per via delle catene metiliche più lunghe rispetto all'etile risultano interessanti, ovvero il poliprolen furan-2,5-dicarbossilato (PPF) ed il poliesilen furan-2,5-dicarbossilato (PHF), le quali catene metiliche di lunghezza molto diversa permettono anche di osservare facilmente le differenze di questi due poliesteri^{22,23}. Per migliorare il più possibile le proprietà dei biopolimeri sono stati sviluppati nel tempo i materiali compositi e nanocompositi²⁴⁻²⁸. Il grafene, che gode di ottime proprietà, ovvero tra i più elevati moduli elastici e tra le più alte resistenze a trazione anche rispetto ai metalli³⁴⁻³⁸, risulta un materiale molto studiato e promettente. Negli ultimi tempi però, la letteratura scientifica suggerisce che le ricerche sull'utilizzo del

grafene come rinforzo si sono concentrate sull'utilizzo di questo intercalato nei materiali più conosciuti e diffusi, e poco è stato studiato sulla sua applicazione in materiali biopolimerici⁶⁷.

Oltre a questo, un'ulteriore sfida tecnologica e scientifica è rappresentata dalla scelta del processo di produzione. I percorsi più battuti in questo senso sono tre: intercalazione per soluzione, intercalazione nel fuso e polimerizzazione "in situ". La tecnica scelta deve poter distribuire in modo il più uniforme possibile il rinforzo nella matrice polimerica poiché da una buona distribuzione dipendono le proprietà del composito stesso. Le prime due tecniche presentano però dei problemi: mentre la prima, ovvero quella per soluzione, risulta poco versatile e non adatta né a livello industriale, né a livello ecologico per l'impiego di solventi, la seconda, l'intercalazione nel fuso, presenta evidenti problemi di dispersione di polveri nel fuso⁶⁸.

In questo contesto, lo scopo di questo lavoro di tesi sperimentale è lo sviluppo e la caratterizzazione di alcuni bio-polimeri, in particolare due poliammidi e due poliesteri, ovvero la poliammide-11 (PA11), la poliammide-6,10 (PA6,10), il polipropilen-2,5-furandicarbossilato (PPF) e il poliesilen-2,5-furandicarbossilato (PHF), mediante un processo di preparazione con migliorate caratteristiche di eco-compatibilità simile a quello già presente in letteratura per la policondensazione della PA11⁶⁹.

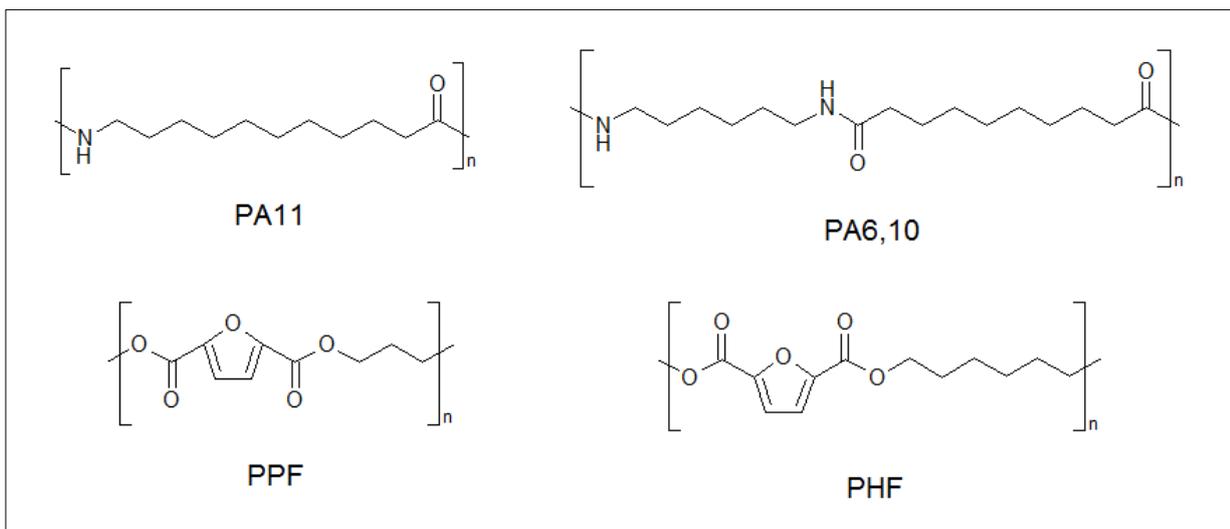


Figura 2.1 - Strutture chimiche di PA11, PA6,10, PPF e PHF

Le proprietà di questi polimeri sono state poi confrontate con quelle ottenute con i relativi nanocompositi preparati mediante polimerizzazione in situ, con percentuali di grafene comprese tra 0.25 e 3 % in peso.

Il grafene è stato gentilmente fornito dalla Graphene-XT srl. Questo materiale è caratterizzato da un basso costo di produzione e una buona qualità, e ha il vantaggio chiave di utilizzare agenti esfolianti non tossici, il tutto in visione di una possibile futura industrializzazione dei processi di produzione.

3. Risultati e Discussione

3.1 Caratterizzazione dei campioni di PA11

Sulla base di esperienze precedenti, si è scelto inizialmente di fare alcune prove di sintesi di nanocompositi con quantità di rinforzo inferiore all'1% in peso, optando per dei carichi a 0,25%, 0,5% e 0,75%. In itinere, per verificare se a quantità più elevate si potesse avere una buona dispersione evitando l'aggregazione, si sono sintetizzati i campioni a 1,5% ed al 3%, quantità massima consigliata dal produttore per evitare che il grafene aggregasse già nella soluzione fornita. Sapendo inoltre della presenza di un tensioattivo nelle soluzioni acquose concesse, si sono fatte due prove caricando solo il surfattante in quantità pari alla stessa soluzione che conterrebbe lo 0,75% e il 3% di grafene (la quantità di surfattante è direttamente proporzionale al titolo della soluzione di grafene). Infine, si è tentato un confronto con altri tipi esistenti di grafene: uno 0,75% proveniente da un altro processo, sempre della Graphene-XT, poiché questa percentuale presentava già ottimi risultati, e due allo 0,25%, ovvero il few layers "FL" composto da fogli di grafene più larghi e sovrapposti in 3 o 4 unità e l'"RGO" proveniente dalla riduzione di GO; quest'ultima percentuale è così bassa a causa della complessità nello stabilizzare in acqua questo tipo di rinforzo. I polimeri sintetizzati risultano tutti di aspetto bianco avorio lucido quando non caricati con grafene, che rende tutti gli altri campioni di un colore nero. I campioni "FL" invece risultano grigi e non uniformi, potendo distinguere punti più scuri.

3.1.1. NMR

Gli spettri NMR registrati mostrano la presenza di tutti i segnali attesi e confermano l'avvenuta polimerizzazione e struttura chimica. La Figura 3.1 mostra, a titolo di esempio, lo spettro $^1\text{H-NMR}$ della PA11, coi i vari segnali assegnati alla struttura macromolecolare.

Non sono state riscontrate differenze negli spettri NMR dei vari campioni al variare della carica grafenica e della sua quantità.

Da notare come, nonostante in letteratura la PA11 venga descritta come resistente alla presenza di umidità e meno igroscopica delle altre poliammidi, gli spettri NMR presentano ancora una notevole quantità di acqua, ben evidente dall'intenso segnale a circa 4,5 ppm, dovuta alla sua non completa rimozione dall'ambiente di reazione.

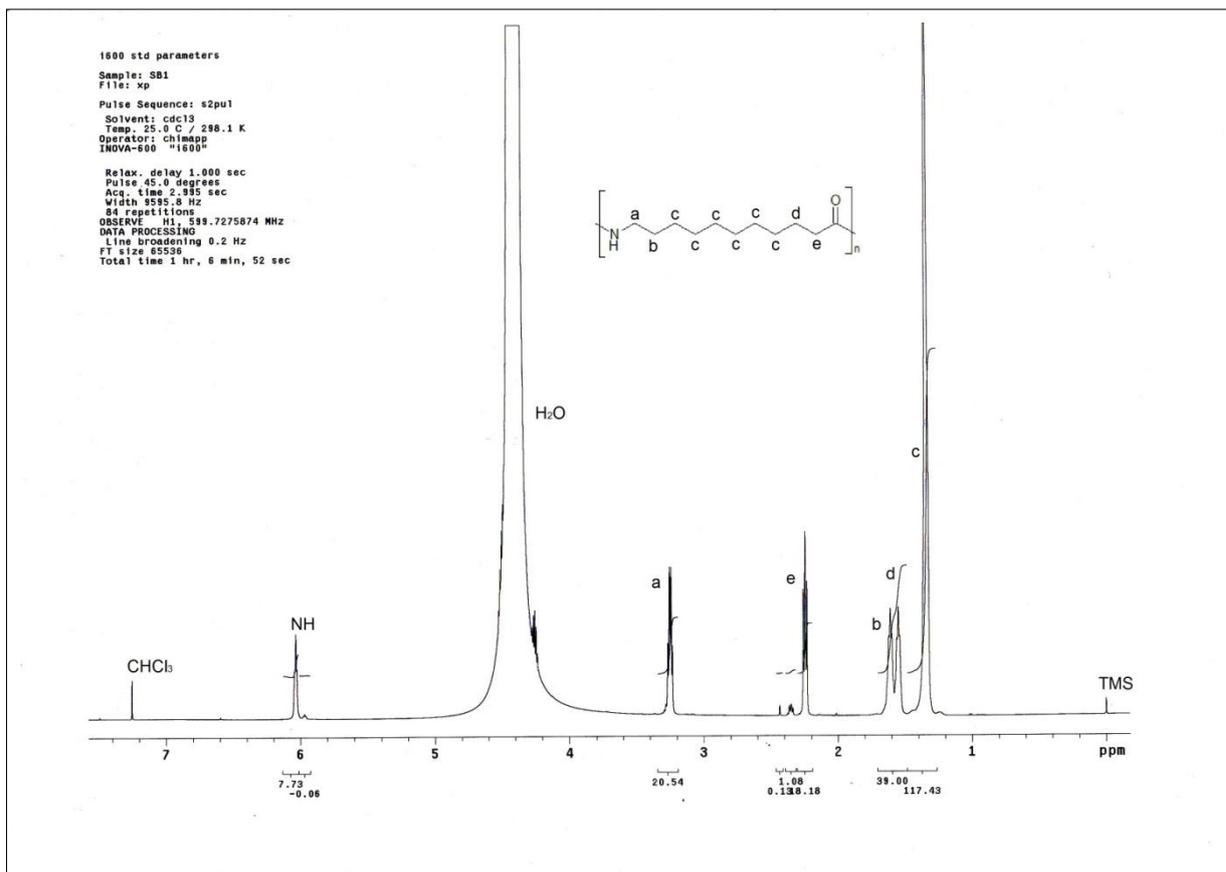


Figura 3.1 – ¹H-NMR della PA11

3.1.2. Viscosimetria

La viscosità inerente dei campioni ottenuti è riportata in Tabella 3.1.

Campione	Viscosità Inerente (dL/g)
PA11	0.9967
PA11-0.25G	0.8466
PA11-0.50G	0.9223
PA11-0.75G	1.1850
PA11-0.75G altro batch	1.2156
PA11-0.75S	0.8936
PA11-1.5G	1.1395
PA11-3G	1.0559
PA11-3S	1.0435
PA11-0.25FL	1.1745
PA11-0.25RGO	1.1545

Tabella 3.1 - Risultati di viscosità inerente per i campioni di PA11

Gli alti valori ottenuti dimostrano il raggiungimento di un elevato peso molecolare⁷⁴ in tutte le polimerizzazioni, poiché viscosità e lunghezza delle catene sono tra loro grandezze direttamente proporzionali. Questo non solo indica che il metodo utilizzato per la sintesi sia efficiente e porti a buoni risultati, ma che l'utilizzo di derivati grafenici e di surfattante non incide sulla cinetica di polimerizzazione.

3.1.3. Analisi termica: TGA e DSC

La Tabella 3.2 riporta i dati termici della PA11 e dei relativi compositi. Si può osservare che la stabilità termica aumenta leggermente se il campione è caricato con grafene. Questo innalzamento rispetto al polimero puro può essere dovuto alla presenza dei fogli di grafene che rallentano la fuoriuscita dei gas di decomposizione: fenomeni di questo tipo sono già stati osservati per altri tipi di rinforzo⁷¹.

Campione	TGA		
	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	T _{d10} (°C)
PA11	443	464	431
PA11-0.25G	447	468	438
PA11-0.50G	448	465	441
PA11-0.75G	454	468	442
PA11-0.75G altro batch	448	467	444
PA11-0.75S	446	462	432
PA11-1.5G	445	467	434
PA11-3G	444	465	436
PA11-3S	446	466	434
PA11-0.25FL	443	464	434
PA11-0.25RGO	443	464	435

Tabella 3.2 - Valori ricavati dalle prove termogravimetriche dei campioni di PA11

Si può anche notare come l'aumento di quantità di grafene inserito nel polimero non vada di pari passo con l'aumento di stabilità termica: infatti il composito che raggiunge le T_{onset} e T_{d10} più elevate risulta quello caricato allo 0,75%, indicando un valore soglia

oltre il quale si possono verificare aggregazioni, che inducono un peggioramento della dispersione del filler all'interno della matrice.

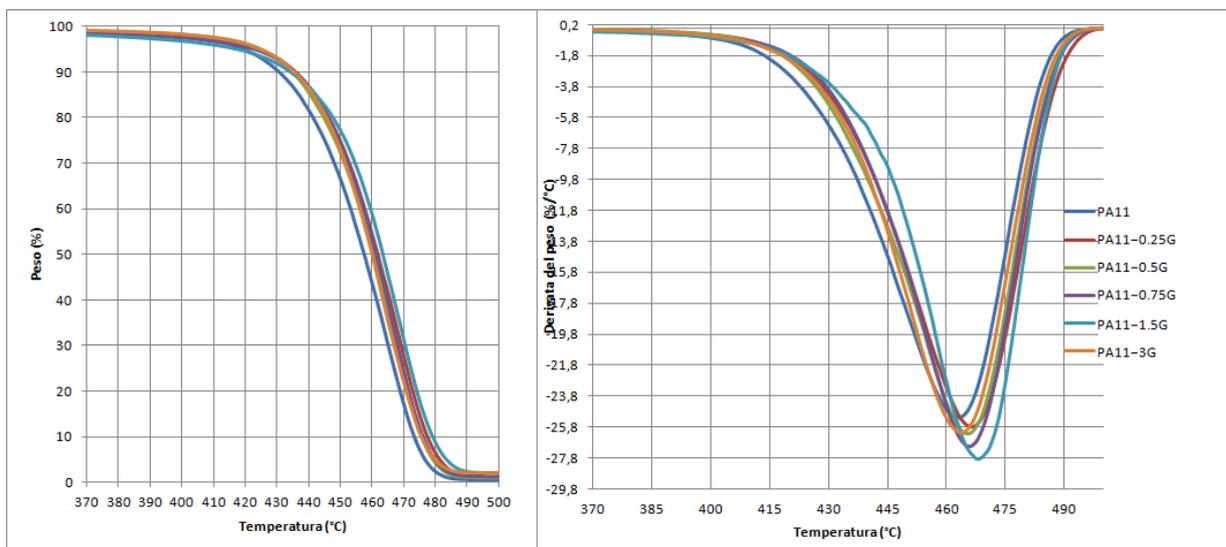


Figura 3.2 – Curve termogravimetriche dei campioni “G” e del polimero puro di PA11

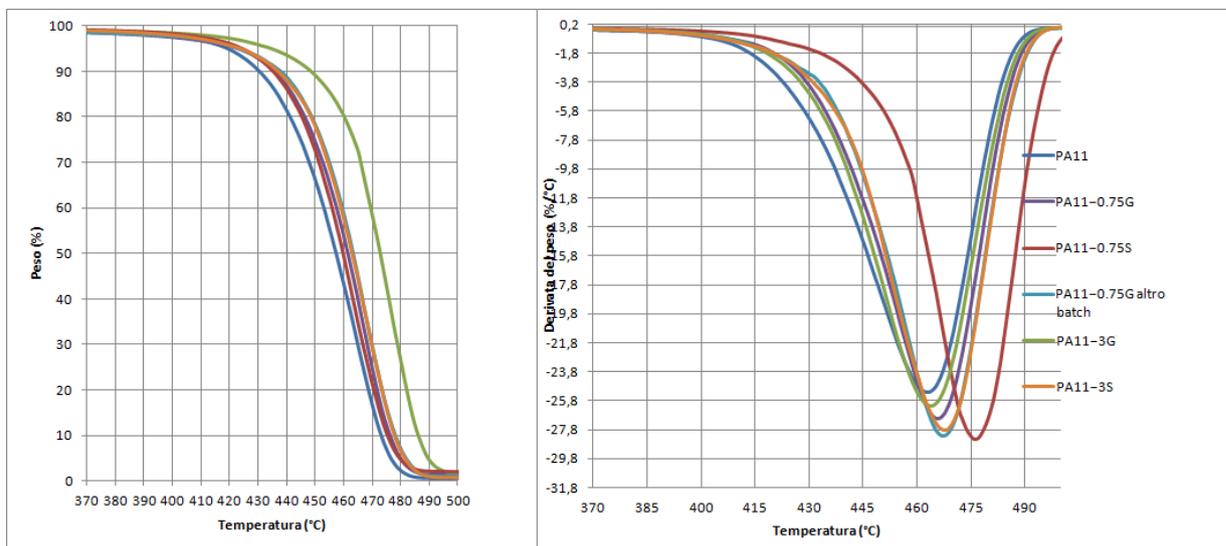


Figura 3.3 - Curve termogravimetriche dei campioni “S”, “altro batch” e del polimero puro di PA11

I campioni contenenti lo 0.25% di grafene "FL" ed "RGO" presentano dati termici simili alla PA11 di partenza: tali tipologie di grafene sembrano quindi non influenzare il comportamento termico della matrice. Si nota inoltre come la stabilità non sembra essere influenzata dalla presenza del surfattante.

Il campione PA11-0.75G “altro batch” presenta qualche miglioramento nella stabilità termica, indicando la presenza dello stesso fenomeno dei campioni “G”, ma con valori

non così alti come il corrispettivo PA11-0.75G, che contiene la stessa percentuale di grafene, indicando che il rinforzo presente in “altro batch” sia meno efficiente nell’ostacolare la degradazione

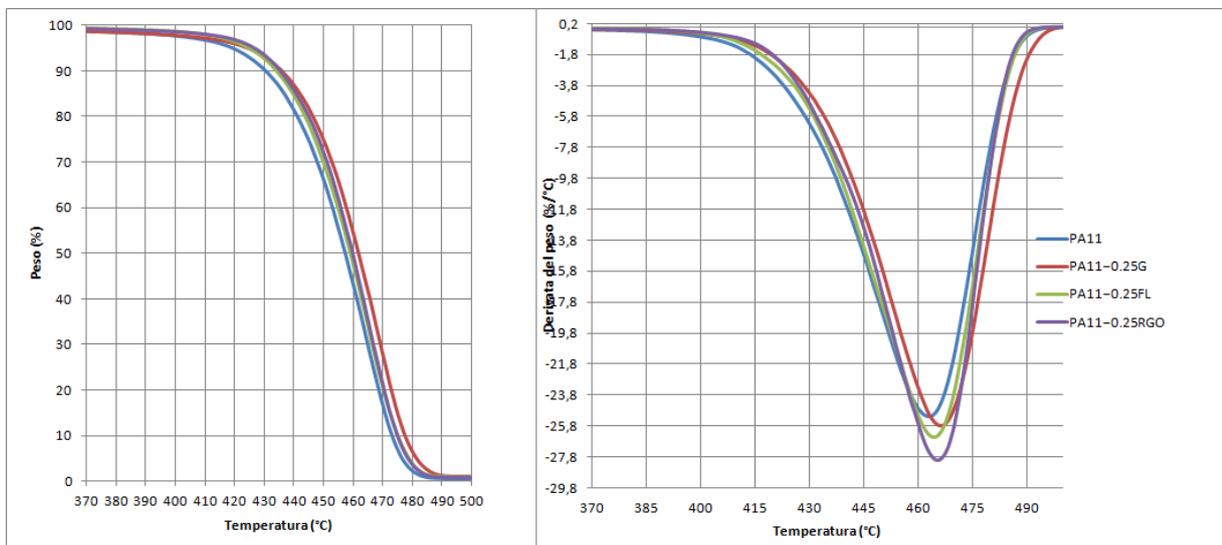


Figura 3.4 - Curve termogravimetriche dei campioni caricati allo 0,25% in peso e del polimero puro di PA11

I dati riportati in Tabella 3.3 mostrano le proprietà termiche dei campioni di PA11, mentre i termogrammi in Figura 3.5, 3.6, e 3.7 mostrano le analisi DSC confronto, divise secondo criteri di carico del rinforzo per una consultazione più immediata. Come ci si aspettava dal processo impiegato per la sintesi, la PA11 pura possiede le proprietà descritte in letteratura⁷², ovvero una temperatura di transizione vetrosa (T_g) di 55°C, una temperatura di fusione (T_f) di 191 °C e una temperatura di cristallizzazione (T_c) di 156 °C.

Dall’analisi DSC è possibile notare in prima istanza che le temperature di fusione della serie rimangono pressoché identiche per tutti i campioni, quindi il rinforzo grafenico non ha effetto su di esse. Tuttavia dai termogrammi si può notare come il piccolo fenomeno endotermico, presente intorno alla temperatura di 180 °C, tenda a scomparire quando il grafene è presente nel polimero. Non solo, ma dai termogrammi si può osservare come questo fenomeno tenda a sparire con carichi più cospicui di grafene: nel confronto delle PA11 allo 0,25% di rinforzo il fenomeno tende a persistere, mentre già allo 0,75%, indipendentemente dal tipo di grafene, il fenomeno risulta praticamente assente (Figura 3.5). Si può dedurre come la scomparsa del fenomeno sia sicuramente attribuibile al grafene, poiché nei provini caricati con il solo

surfattante (Figura 3.7) il picco endotermico si ripresenta. Questo comportamento è stato riportato in letteratura per altre tipologie di nanorinforzi⁷³, e può essere attribuibile al nanorinforzo che induce una fase cristallografica differente, una differenza nella grandezza dei cristalli o un grado di perfezione dei cristalli polimerici differente rispetto al polimero puro.

Campioni	DSC					
	T_g (°C)	ΔC_p (J/g°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
PA11	55	0.27	191	33	156	42
PA11-0.25G	56	0.19	191	39	164	40
PA11-0.50G	56	0.31	191	41	165	39
PA11-0.75G	58	0.26	191	40	165	43
PA11-0.75G altro batch	50	0.10	190	28	161	30
PA11-0.75S	51	0.22	190	36	158	46
PA11-1.5G	46	0.22	189	36	164	33
PA11-3G	52	0.23	189	44	166	35
PA11-3S	50	0.24	190	30	159	35
PA11-0.25FL	46	0.14	190	29	161	40
PA11-0.25RGO	45	0.16	190	30	161	36

Tabella 3.3 - Valori ricavati dalle prove calorimetriche DSC dei campioni di PA11

Per quanto riguarda il processo di cristallizzazione, si può notare un importante incremento nella T_c , e anche in questo caso tale incremento si presenta solo nei compositi di grafene, mentre è quasi assente nelle PA11 caricate a solo surfattante. Questo suggerisce che il carico grafenico, a prescindere dalla quantità, agisce come agente nucleante, favorendo la formazione dei cristalli. Osservando i valori, inoltre, si nota come l'incremento sia di entità minore per i nanocompositi "altro batch", "FL" ed "RGO", suggerendo che questi tipi di nanorinforzo danno vita allo stesso fenomeno, ma con minore intensità. I termogrammi infine mostrano un allargamento dei picchi di cristallizzazione, che può essere attribuibile ad una leggera riduzione della velocità di accrescimento dei cristalli, riconducibile alla presenza del grafene che ne disturba il processo.

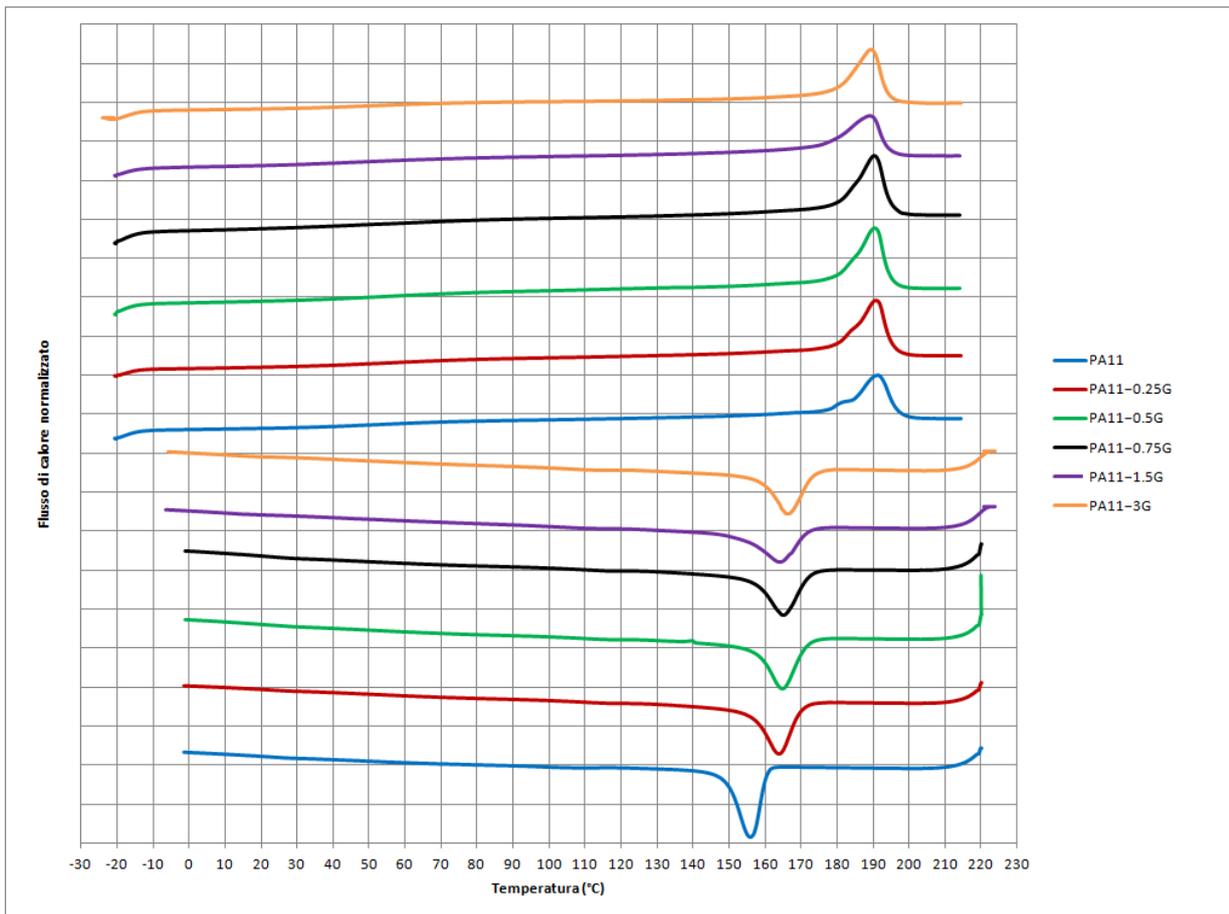


Figura 3.5 – Termogrammi DSC dei campioni “G” e del polimero puro di PA11

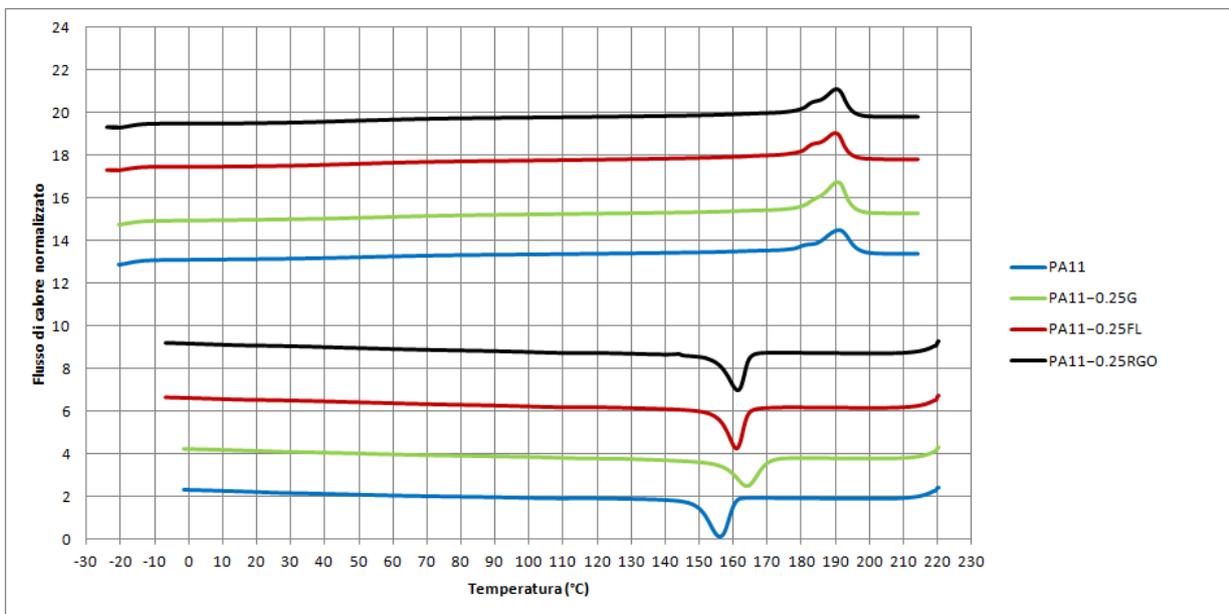


Figura 3.6 - Termogrammi DSC dei campioni caricati allo 0,25% in peso e del polimero puro di PA11

Il confronto dei valori di T_g , infine, evidenzia due diversi fenomeni che concorrono: la presenza del grafene limita la mobilità delle catene polimeriche causando un aumento della temperatura di transizione vetrosa. Il tensioattivo agisce invece da plasticizzante, favorendo la mobilità delle catene. L'effetto del grafene in un primo momento è preponderante e l'aumento della T_g si nota fino allo 0,75%, dopodiché prevale l'effetto del surfattante, probabilmente anche per un aggregamento dei fogli grafenici ad alte percentuali, e si osserva un calo dei valori per le composizioni più alte. Quest'ultimo effetto è evidente nei campioni contenente solo il surfattante stesso. I campioni contenenti lo 0.25% di grafene "FL" ed "RGO" presentano T_g persino inferiori rispetto al polimero puro, mentre il campione "altro batch" presenta una T_g pari a quella che si ha con il carico di solo surfattante. Questi tipi di grafene quindi non hanno effetto nucleante sulla matrice.

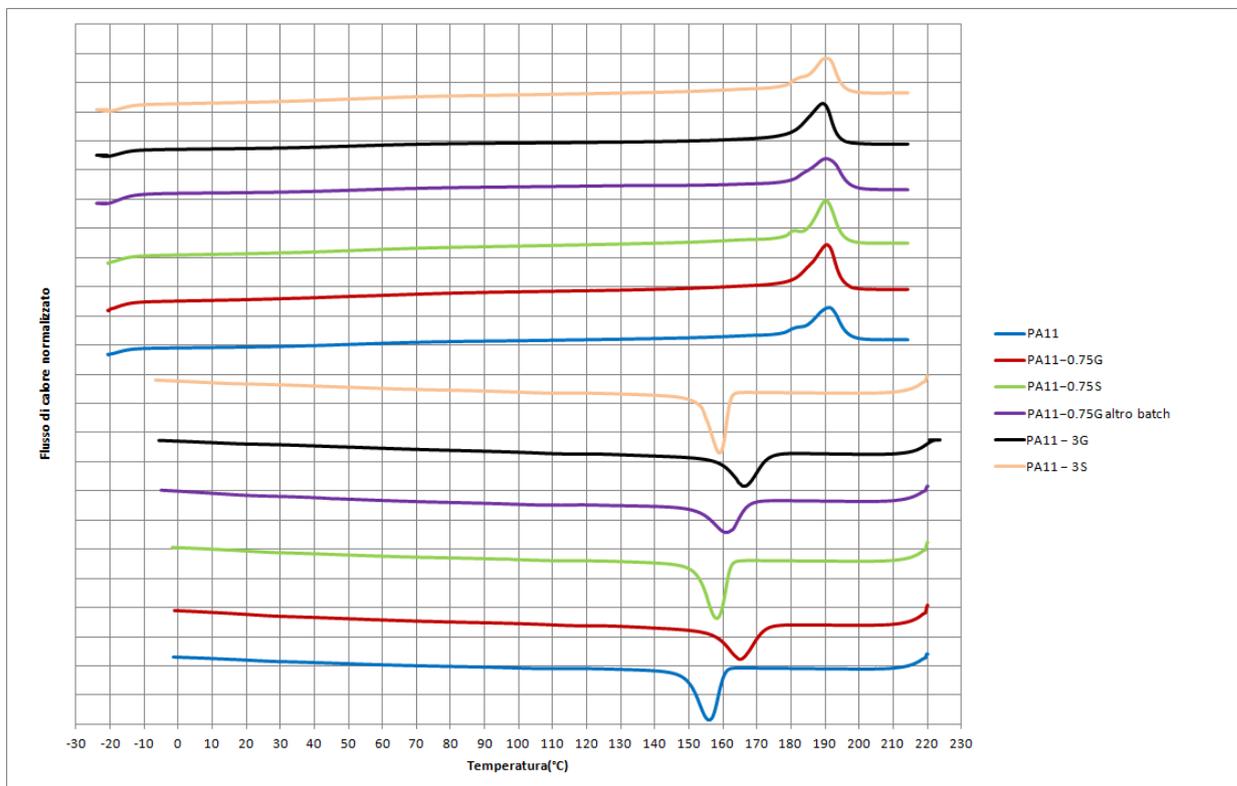


Figura 3.7 - Termogrammi DSC dei campioni "S", "altro batch", "0.75G", "3G" e del polimero puro di PA11

3.1.4. Analisi Dinamico Meccanica

I diagrammi seguenti (Figure 3.8 e 3.9) riportano le curve del modulo di conservazione (E') e la tangente dell'angolo di sfasamento ($\tan\delta$) per la serie di PA11, in funzione della temperatura.

Si può notare che il modulo di conservazione dei compositi sopra la T_g è più alta rispetto a quella del polimero puro; in particolare il campione PA11-075G mostra le prestazioni migliori lungo tutto l'intervallo di temperatura, con un incremento del 32% di E' sopra T_g . Ciò porta alla conclusione che nei compositi una quantità dello 0,75% in peso di grafene è sufficiente per ottenere un rinforzo meccanico significativo. Inoltre il miglioramento è lineare fino a tale percentuale; il campione PA11-1.5G mostra i risultati peggiori della serie e il campione PA11-3G presenta invece valori maggiori di modulo E' solo a basse temperature, con un incremento del 14% sopra la T_g .

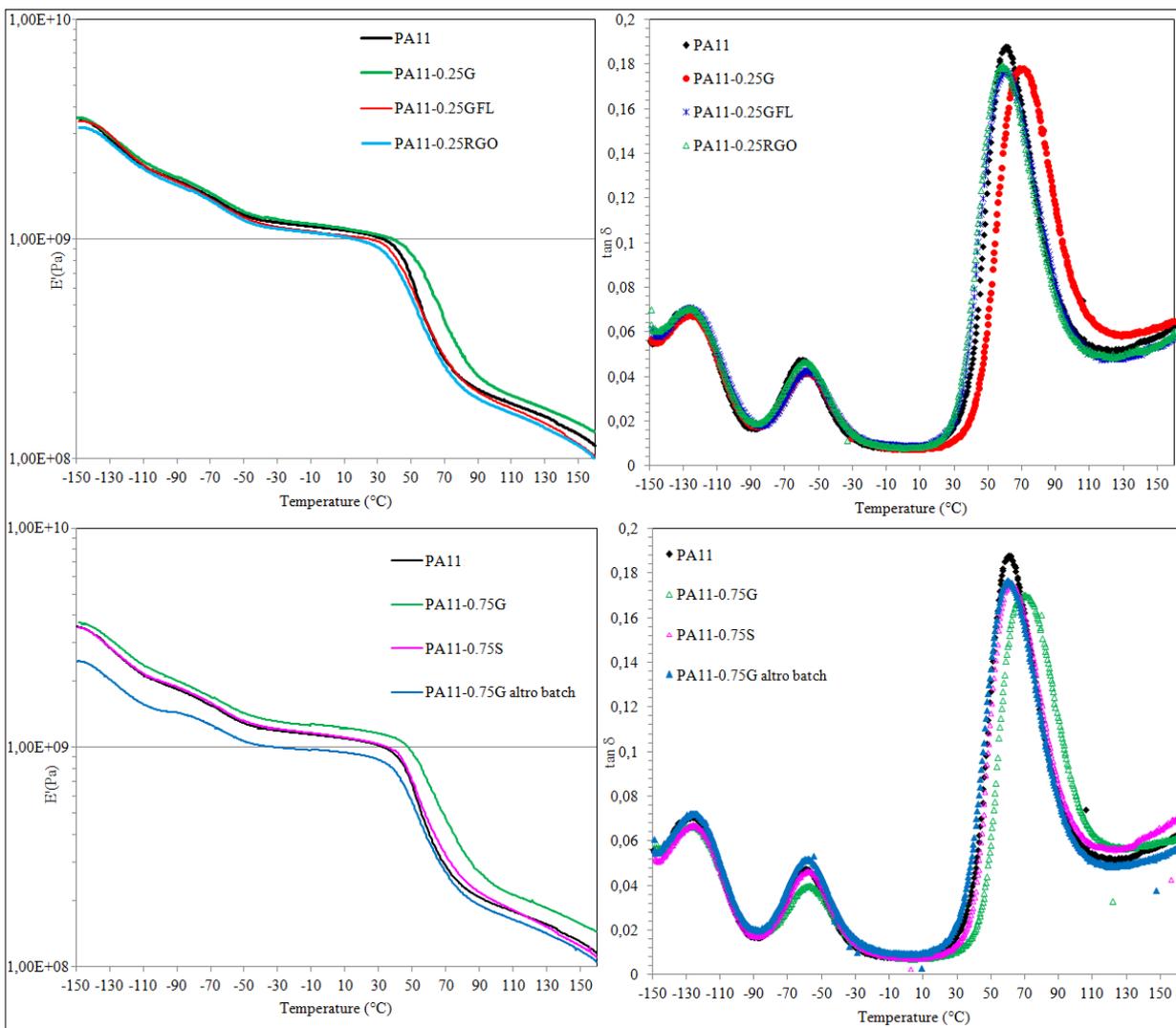


Figura 3.8 – Diagrammi DMTA dei compositi a 0,25% e 0,75% di PA11

Per quanto riguarda la $\tan \delta$, si possono identificare tre principali rilassamenti in corrispondenza dei picchi, denominati α , β e γ , da quello a temperatura più alta a quello a temperatura più bassa. Il rilassamento α è associabile alla T_g , ed i dati sono

riportati nella Tabella 3.4: essi sono comunque in linea coi dati ottenuti dall'analisi DSC, che mostravano, un incremento della temperatura di transizione vetrosa nei campioni sotto l'unità percentuale di grafene ed un decremento per il campione PA11-3S, dovuti agli effetti che il filler ha sulla mobilità delle catene macromolecolari.

Il rilassamento β , collocato tra i -40 e i -80 °C, è associabile ai moti segmentali dei gruppi ammidici non legati, tramite interazioni deboli, ad altri gruppi ammidici di catene vicine. L'aumento dei valori di questo rilassamento per i compositi è probabilmente dovuto all'ingombro sterico del rinforzo che rende più difficile questi moti. Il rilassamento γ , che interessa i moti dei gruppi metilenici tra i gruppi amminici, non subisce particolari cambiamenti lungo la serie.

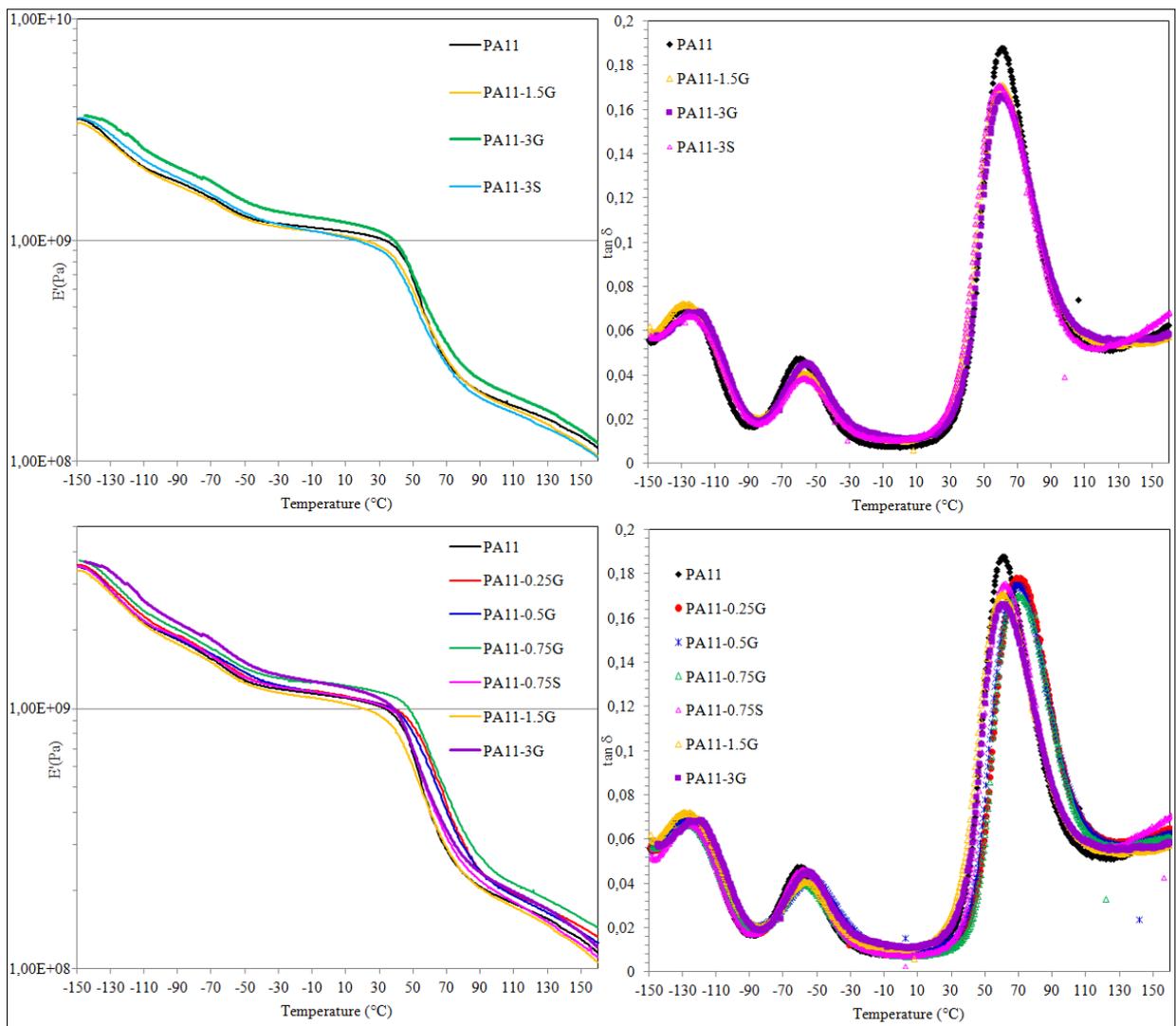


Figura 3.9 – Diagrammi DMTA dei compositi “G” della PA11

In tutto questo, i compositi di grafene di natura diversa, ovvero “FL” “RGO” ed il campione a 0,75% “altro batch”, si comportano come i polimeri caricati solo a surfattante, confermando i dati recuperati dalle analisi termiche.

3.1.5. Difrattometria

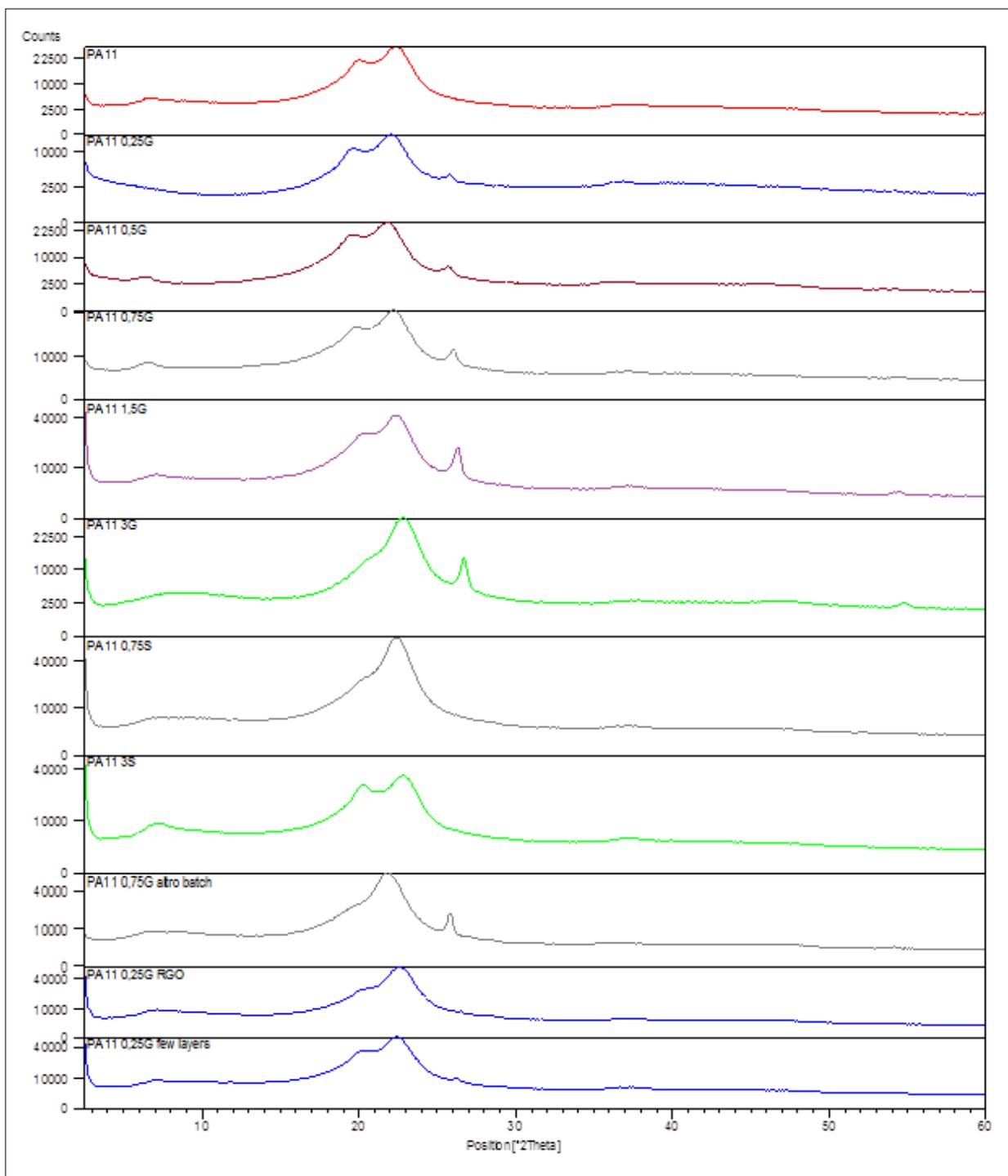


Figura 3.10 – Doffrattogrammi e dei campioni di PA11

Lo spettro XRD (Figura 3.10) mostra i segnali della PA11 pura e dei relativi nanocompositi. Per evidenziare l'effetto del grafene, sono stati analizzati campioni con la stessa storia termica. Il campione di PA11 pura mostra picchi a $2\Theta \approx 7^\circ$, 20° e 23° , mentre i campioni rinforzati mostrano un ulteriore picco a $2\Theta \approx 26^\circ$, che si aggiunge agli altri essendo dovuto alla presenza del grafene (più alto nei campioni a percentuale più elevata). Le intensità dei picchi cambiano leggermente all'aumentare della quantità di grafene, suggerendo che il grafene abbia effetto sulle strutture cristalline, probabilmente variando la grandezza dei cristalliti. Nei campioni caricati a surfattante il picco associato al grafene sparisce, ma l'intensità dei segnali cambia comunque, soprattutto per il campione PA11-3S, e questo porta a pensare che l'effetto plasticizzante verificato nelle prove precedenti possa in qualche modo agire sui cristalli.

Il segnale del grafene nel provino "altro batch" è presente, suggerendo una forma cristallina di questo grafene simile a quella degli altri campioni nanorinforzati, ma i segnali sono comunque ad intensità diversa rispetto al campione a percentuale corrispettiva PA11-0.75G, marcando la differenza con gli altri rinforzi.

I provini "FL" ed "RGO", anche se rinforzati con percentuali basse di grafene, mostrano bassa intensità del picco del grafene rispetto al campione PA11-0.25G, e ciò sottolinea le differenze tra questi tipi di grafene.

3.2. Caratterizzazione dei campioni di PA6,10

Sulla base delle prove effettuate sulla PA11, si è scelto di sintetizzare nanocompositi con quantità di rinforzo inferiore all'1% in peso, optando per dei carichi a 0,25%, 0,5% e 0,75% di grafene. I risultati preliminari ottenuti su queste campioni non sono stati molto soddisfacenti e quindi è stato ritenuto di non testare anche le altre formulazioni disponibili.

I polimeri sintetizzati risultano fragili e di aspetto giallo ocra lucido, quando non caricati con grafene, che invece rende tutti gli altri campioni di un colore nero.

3.2.1. NMR

La figura 3.11 mostra, a titolo di esempio, lo spettro $^1\text{H-NMR}$ della PA6,10, coi vari segnali assegnati alla struttura macromolecolare.

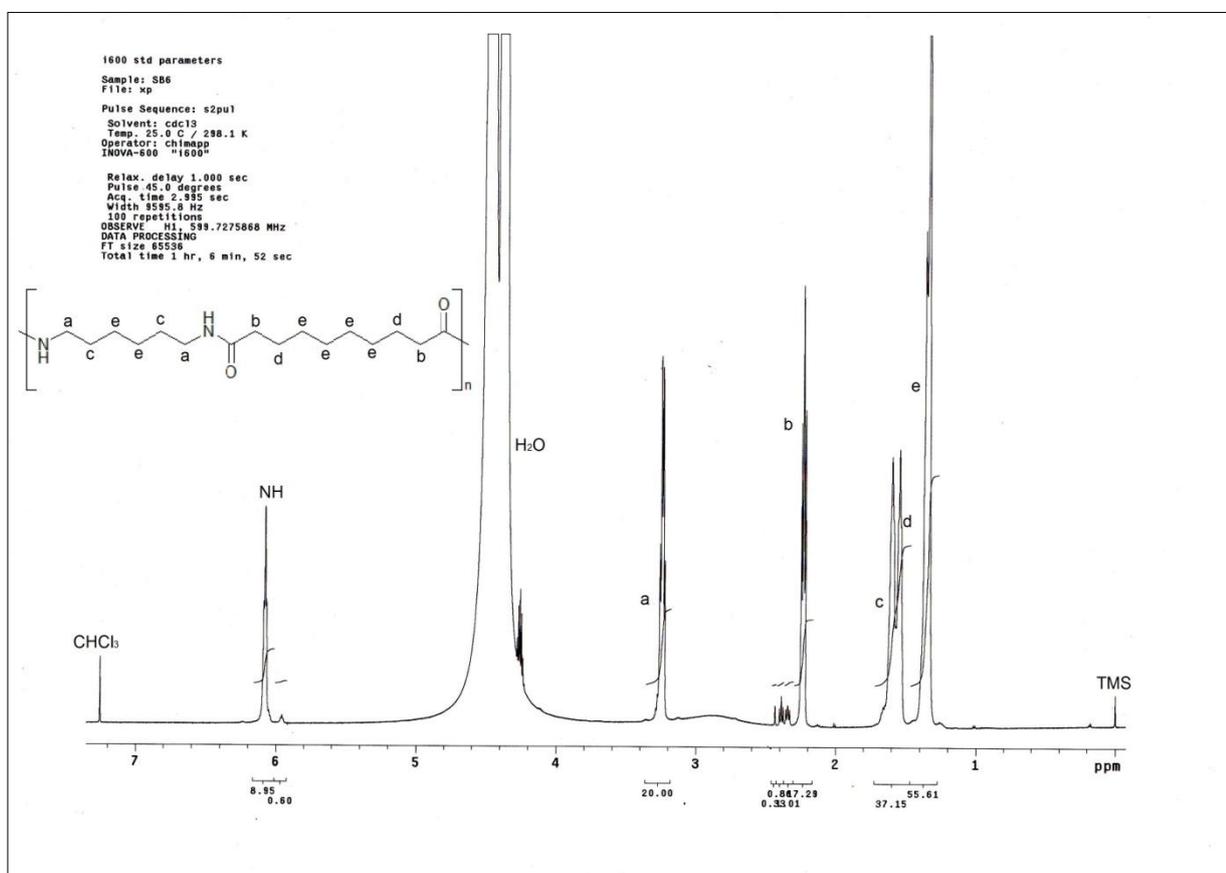


Figura 3.11 - $^1\text{H-NMR}$ della PA6,10

Gli spettri NMR, utilizzati per verificare la struttura dei materiali ottenuti, dimostrano che il processo di polimerizzazione utilizzato, anche in presenza di nanorinforzanti grafenici, porta alla struttura molecolare voluta.

La presenza di segnali abbastanza visibili relativi ai gruppi terminali indica chiaramente che il peso molecolare ottenuto è relativamente basso.

3.2.2. Viscosimetria

La Tabella 3.4 mostra i risultati delle prove di viscosità eseguite su tutta la serie di PA6,10.

I risultati ottenuti, a differenza della serie di PA11, mostrano che la procedura seguita porti all'ottenimento di polimeri con basso peso molecolare, i quali valori di viscosità dovrebbero aggirarsi attorno a 1 dL/g⁷⁰. Tali risultati ottenuti non sono sufficienti per la formazione di tecnopolimeri ed i valori perseguiti, infatti, tramite le metodologie come la sintesi interfacciale consentono l'ottenimento di polimeri con viscosità simile a quella della PA11. Questo può spiegare perché il polimero risulti fragile.

Inoltre, i risultati mostrano che l'aggiunta di grafene riduce il peso molecolare ottenuto. Questo è in contrasto con ciò che si trova in letteratura per i nanotubi di carbonio, che mediante tecniche di sintesi interfacciali portano, per la PA6,10, a viscosità più elevate, intorno agli 1,4 dL/g⁷⁰.

Campione	Viscosità Inerente (dL/g)
PA6,10	0.7079
PA6,10-0.25G	0.6203
PA6,10-0.5G	0.5942
PA6,10-0.75G	0.6392

Tabella 3.4 - Risultati di viscosità inerente per i campioni di PA6,10

3.2.3. Analisi termica: TGA e DSC

Campione	TGA		
	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	T _{d10} (°C)
PA6,10	447	469	435
PA6,10-0.25G	448	470	436
PA6,10-0.5G	447	467	429
PA6,10-0.75G	446	467	439

Tabella 3.5 - Valori ricavati dalle prove termogravimetriche dei campioni di PA6,10

La Tabella 3.5 riporta i principali risultati TGA dei campioni di PA6,10 e relativi compositi. Si può osservare come la presenza del grafene non sembri avere effetti sulla degradazione termica del polimero: i valori di T_{onset} , T_{d10} e T_{max} sono tra loro vicini.

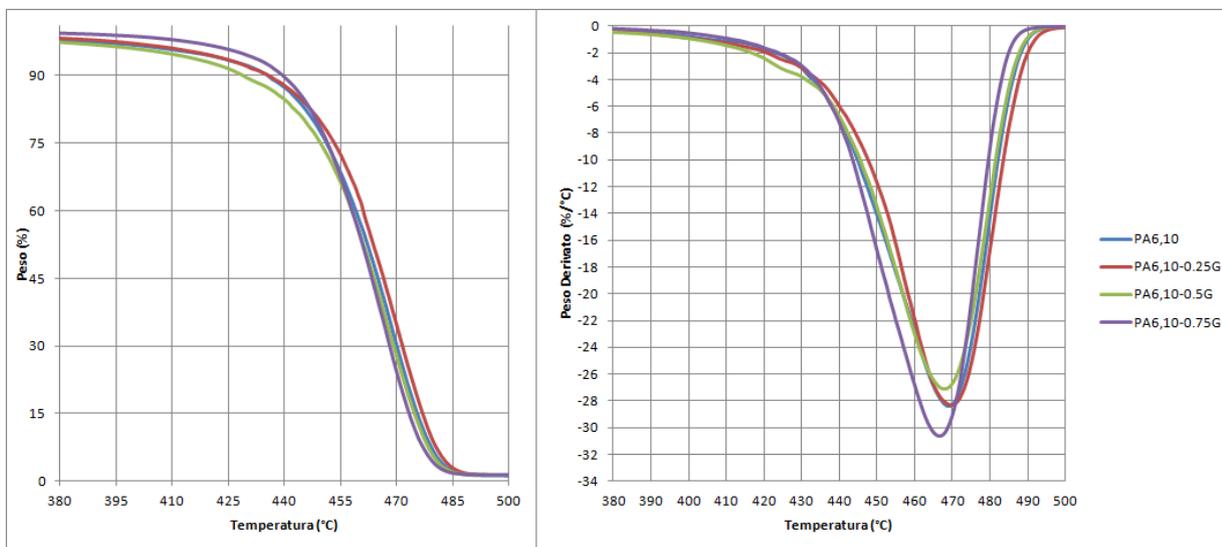


Figura 3.12 - Curve termogravimetriche dei campioni di PA6,10

I dati riportati in Tabella 3.6 mostrano i risultati ottenuti da analisi DSC dei campioni di PA6,10, mentre in Figura 3.13 sono mostrati i relativi termogrammi. I valori ottenuti per la PA6,10 pura sono in linea con quelli riportati in letteratura^{12,13}, ovvero una temperatura di transizione vetrosa (T_g) di 46°C, una temperatura di fusione (T_f) di 225 °C, misurate durante la scansione di riscaldamento, e una temperatura di cristallizzazione (T_c) di 185 °C, misurata durante la prima scansione di raffreddamento.

Passando al confronto dei dati e delle curve calorimetriche, è possibile notare come il rinforzo grafenico abbassi leggermente la T_f , e questo abbassamento sembra non essere influenzato particolarmente dalla quantità di grafene. Inoltre, intorno alla temperatura di 175 °C nel polimero puro si può notare un fenomeno endotermico che precede la fusione, ma tale fenomeno scompare nei compositi. Inoltre, la somma tra l'entalpia di fusione e l'entalpia del fenomeno endotermico descritto, nel polimero puro, risulta vicino ai ΔH_f dei compositi, suggerendo un'influenza del grafene nella struttura cristallina.

Analogamente alla PA11, le T_c dei compositi ottenute sono maggiori rispetto a quella del polimero puro, suggerendo che il grafene, indipendentemente dalla quantità aggiunta, agisce da nucleante, favorendo la cristallizzazione in fase di raffreddamento. Per quanto riguarda la T_g , i compositi presentano valori inferiori rispetto alla PA6,10 pura. Non è chiaro se tale effetto sia dovuto al grafene che agisce favorendo la mobilità delle catene o se il grafene non abbia alcun effetto ed il tensioattivo quindi espliciti un effetto plasticizzante.

Campione	DSC					
	T_g (°C)	ΔC_p (J/g°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
PA6,10	46	0.08	225	51	185	55
PA6,10-0.25G	39	0.174	222	68	193	56
PA6,10-0.5G	38	0.151	220	70	192	56
PA6,10-0.75G	40	0.074	220	74	192	60

Tabella 3.6 - Valori ricavati dalle prove di calorimetria dei campioni di PA6,10

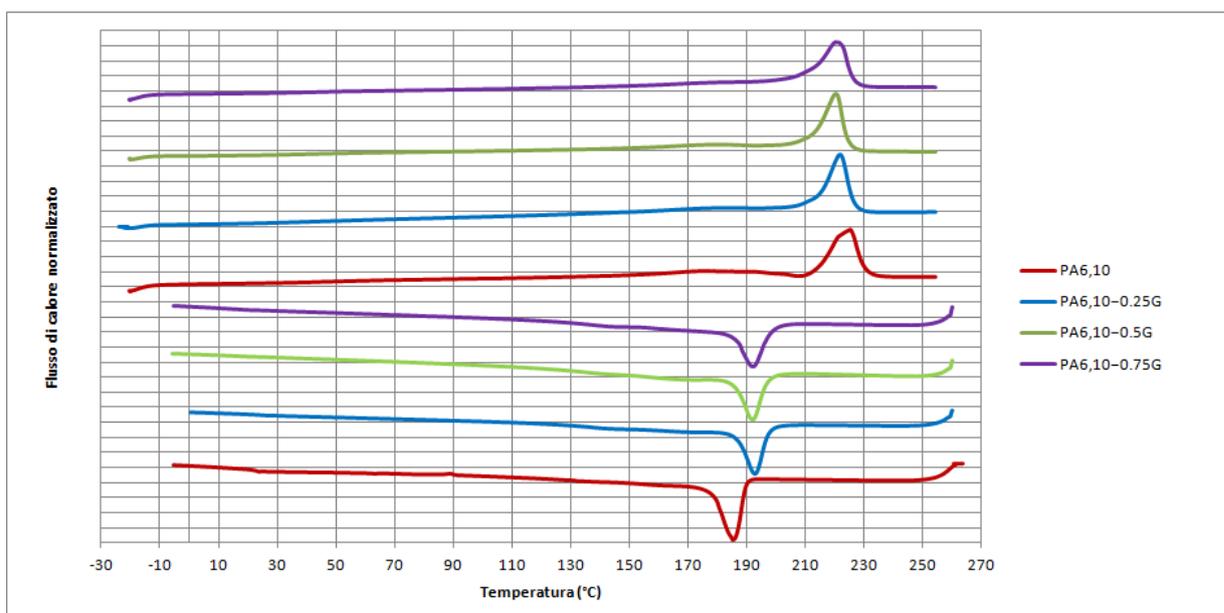


Figura 3.13 - Termogrammi DSC dei campioni di PA6,10

3.2.4. Analisi Dinamico Meccanica

Dai diagrammi seguenti (Figura 3.14) si possono osservare le curve del modulo di conservazione (E') e la tangente dell'angolo di sfasamento ($\tan\delta$) per i campioni di PA6,10, in funzione della temperatura.

Dal confronto tra i gli andamenti dei moduli di conservazione dei provini si nota che non ci sono significative differenze tra i compositi e il polimero puro.

Osservando la $\tan\delta$, si possono identificare i tre principali rilassamenti, denominati α , β e γ . Il rilassamento α è associato alla T_g , e, come per l'analisi DSC, non si riscontrano cambiamenti tra i vari provini.

Come per la PA11, il rilassamento β , collocato ancora tra i -40 e i -80 °C, è associabile ai moti segmentali dei gruppi ammidici non legati ad altri gruppi ammidici di catene vicine, e i valori più alti appartengono al polimero puro ed al composito con percentuale più alta di grafene. Infine il rilassamento γ , che interessa i moti dei gruppi metilentici, non subisce particolari cambiamenti lungo la serie.

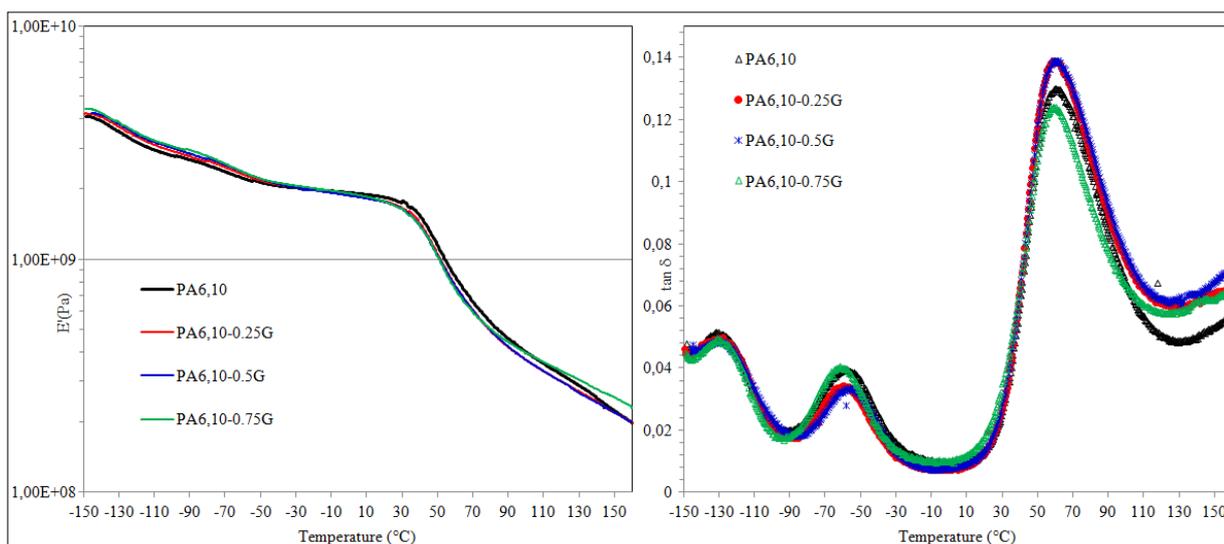


Figura 3.14 - Diagrammi DMTA dei campioni a di PA6,10

3.2.5. Diffrazione

In Figura 3.15 sono riportati i segnali XRD della PA6,10 pura e dei relativi nanocompositi. Per evidenziare l'effetto del grafene, sono stati analizzati campioni con la stessa storia termica. Il campione di polimero puro mostra picchi a $2\theta \approx 10^\circ$, 20° , 22° e 24° . A differenza della PA11, i campioni rinforzati non mostrano ulteriori picchi, ma esiste la possibilità che a $2\theta \approx 26^\circ$ ci sia il picco del grafene, e che sia nascosto dal segnale a 24° poiché questo risulta molto largo. Le intensità dei picchi non sembrano cambiare all'aumento della quantità di grafene, suggerendo che stavolta il rinforzo non abbia particolari effetti sulle strutture cristalline, anche se da analisi DSC era stato riscontrato un aumento della temperatura di cristallizzazione.

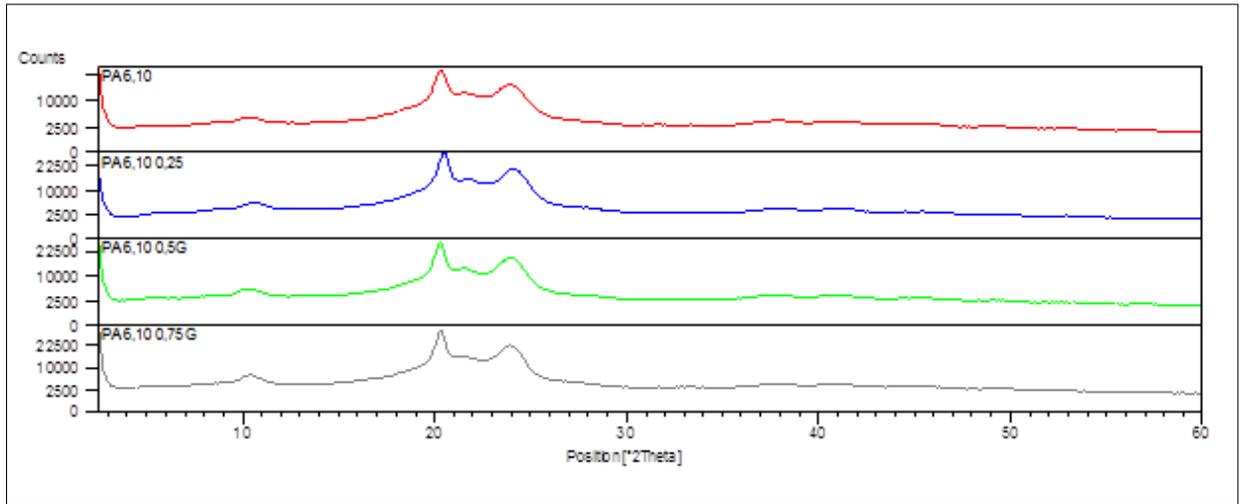


Figura 3.15 - Diffratogrammi dei campioni di PA6,10

3.3. Caratterizzazione dei campioni di PPF

Sulla base delle prove effettuate sulle poliammidi, si è scelto di sintetizzare nanocompositi con quantità di rinforzo inferiore all'1% in peso, optando per dei carichi a 0,25%, 0,5% e 0,75% in peso. Visto che in itinere sono stati osservati risultati non promettenti, e si è quindi optato per una dispersione grafenica in uno dei reagenti, essendo liquido, ovvero l'1,3-propandiolo, in quantità di 0,25% e 0,75% in peso, ovvero le due percentuali estreme per apprezzarne meglio le differenze; la più importante differenza tra le dispersioni di grafene sono la presenza in una e l'assenza nell'altra di surfattante.

L'aspetto dei polimeri sintetizzati risulta morbido, leggermente malleabile, di color giallo sbiadito quando non caricati con grafene, che invece rende tutti gli altri campioni di un colore nero.

3.3.1. NMR

La Figura 3.16 mostra, a titolo di esempio, lo spettro $^1\text{H-NMR}$ del PPF, con i vari segnali assegnati alla struttura polimerica.

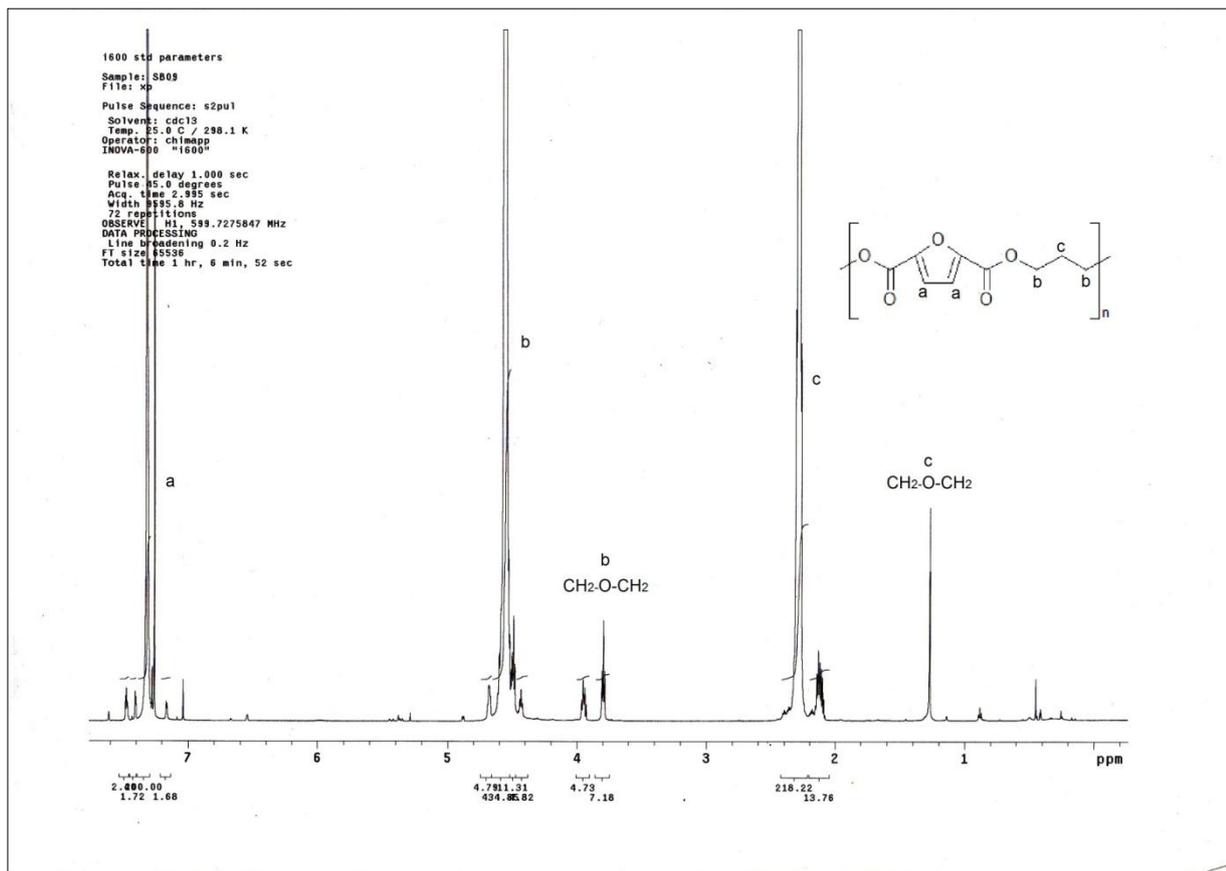


Figura 3.16 - $^1\text{H-NMR}$ del PPF

Gli spettri, utilizzati per verificare la struttura dei materiali ottenuti, dimostrano che il processo di polimerizzazione utilizzato, anche in presenza nanorinforzanti grafenici, porta alla stessa struttura. Alcuni segnali, intorno ai 3,9 ppm e gli 1,2 ppm, suggeriscono che i dioli hanno reagito tra loro condensando e portando alla formazione di gruppi etere.

3.3.2. GPC

La Tabella 3.7 raccoglie i valori di peso molecolare medio ponderale (Mw) e l'indice di polidispersità PDI (o Mw/Mn) dei campioni di PPF, ricavati tramite analisi alla GPC.

Campione	Mw·10 ⁻³	PDI (Mw/Mn)
PPF	59	4.6
PPF-0.25Gw	53	4.0
PPF-0.5Gw	43	3.8
PPF-0.75Gw	46	2.8
PPF-0.25Gd	57	3.3
PPF-0.75Gd	49	2.3

Tabella 3.7 - Valori di Mw e PDI dei campioni di PPF

Confrontando questi valori con quelli trovati in letteratura^{15,16}, è possibile affermare che mentre il peso molecolare Mw per il polimero puro, intorno ai 60·10³ g/mol, risulti piuttosto buono, l'indice di polidispersità, di 4,6, risulta invece un po' eccessivo. Ciò significa che il processo utilizzato porta alla formazione anche di catene non particolarmente lunghe, e le catene stesse hanno delle lunghezze tra loro molto diverse.

Si può osservare dai valori ottenuti che l'aggiunta di grafene porta ad una diminuzione di Mw, e quindi della lunghezza delle catene, e che questo calo aumenta all'incrementare della quantità di rinforzo inserito. Il grafene quindi sembra ostacolare la formazione di lunghe catene, a favore di una distribuzione meno polidispersa. Il grafene disciolto in propandiolo sembra contribuisca meno a questo effetto, ed i valori ottenuti mostrano, in confronto coi provini con la percentuale corrispettiva di grafene in

acqua, un Mw maggiore ed un PDI minore. Questo suggerisce che il rinforzo aiuti a diminuire la polidispersità, mentre l'acqua o più probabilmente il tensioattivo disturbano la crescita regolare delle catene polimeriche.

3.3.3. Analisi termica: TGA e DSC

Nella Tabella 3.8 sono riportati i valori termogravimetrici dei campioni di PPF e relativi compositi. Tali valori, tutti molto simili tra loro, portano alla conclusione che il grafene non sortisca alcun effetto durante la degradazione, e la stabilità termica rimane quindi invariata e dipendente esclusivamente dalla matrice polimerica.

Campione	TGA		
	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	T _{d10} (°C)
PPF	371	393	368
PPF-0.25Gw	371	391	367
PPF-0.5Gw	371	391	367
PPF-0.75Gw	372	390	366
PPF-0.25Gd	370	389	365
PPF-0.75Gd	367	389	364

Tabella 3.8 - Valori ricavati dalle prove termogravimetriche dei campioni di PPF

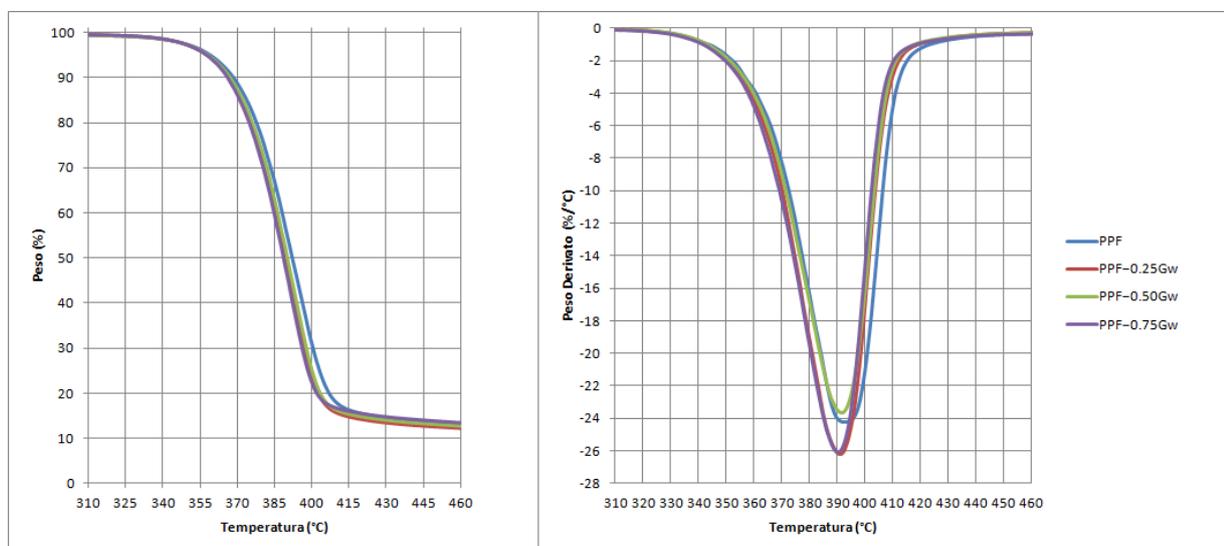


Figura 3.17 - Curve termogravimetriche dei campioni di PPF sintetizzati con grafene acquoso

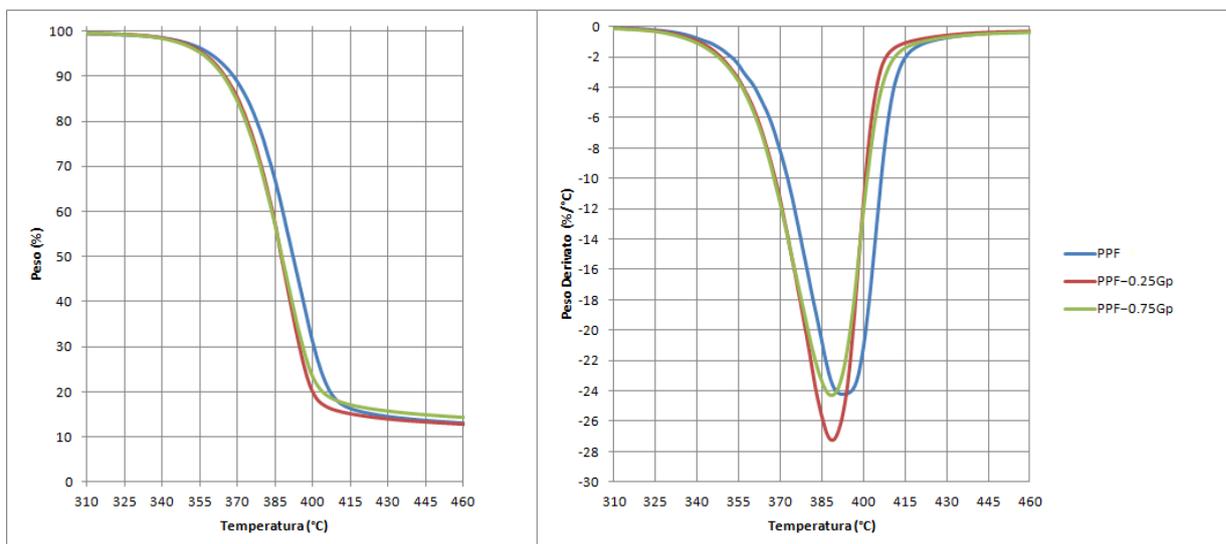


Figura 3.18 - Curve termogravimetriche dei campioni di PPF sintetizzati con grafene in propandiol

I dati riportati in Tabella 3.9 mostrano le principali proprietà termiche dei campioni di PPF, mentre i termogrammi in Figura 3.19 mostrano le analisi DSC a confronto. I valori ottenuti per il poliestere puro sono in linea con quelli riportati in letteratura^{15,16}, ovvero una temperatura di transizione vetrosa (T_g) di 53°C, una temperatura di fusione (T_f) di 172 °C, e una temperatura di cristallizzazione fredda, o cold crystallization (T_{cc}), di 138 °C. La presenza di una T_{cc} e l'assenza di T_c in raffreddamento indicano che il PPF è un polimero con scarsa tendenza alla cristallizzazione.

Campione	DSC					
	T_g (°C)	ΔC_p (J/g°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)
PPF	53	0.39	138	12	172	11
PPF-0.25Gw	54	0.35	138	9.1	172	9.2
PPF-0.5Gw	53	0.38	139	5.6	172	6.2
PPF-0.75Gw	53	0.31	138	6.3	172	6.4
PPF-0.25Gd	53	0.38	136	15	172	17
PPF-0.75Gd	54	0.41	139	0.84	170	1.4

Tabella 3.9 - Valori ricavati dalle prove di calorimetria dei campioni di PPF

Il confronto dei dati e delle curve calorimetriche porta ad osservare che il grafene, anche in questo caso non porta alcun cambiamento: tutti i valori di temperatura dei fenomeni termici rimangono molto simili tra loro.

Si può notare che il ΔH dei nanocompositi tenda a diminuire con l'aumento di grafene. Questo comportamento è dovuto alla presenza del tensioattivo che ostacola la cristallizzazione in riscaldamento. Tuttavia, nei campioni con grafene disciolto in diolo, il surfattante è assente, e questo fa sì che nel campione PPF-0.25Gd il polimero preservi la sua capacità di cristallizzare; tale capacità è fortemente ostacolata nel campione PPF-0.75Gd, poiché carichi più alti di grafene portano quest'ultimo a prevenire il raggiungimento di uno stato ordinato.

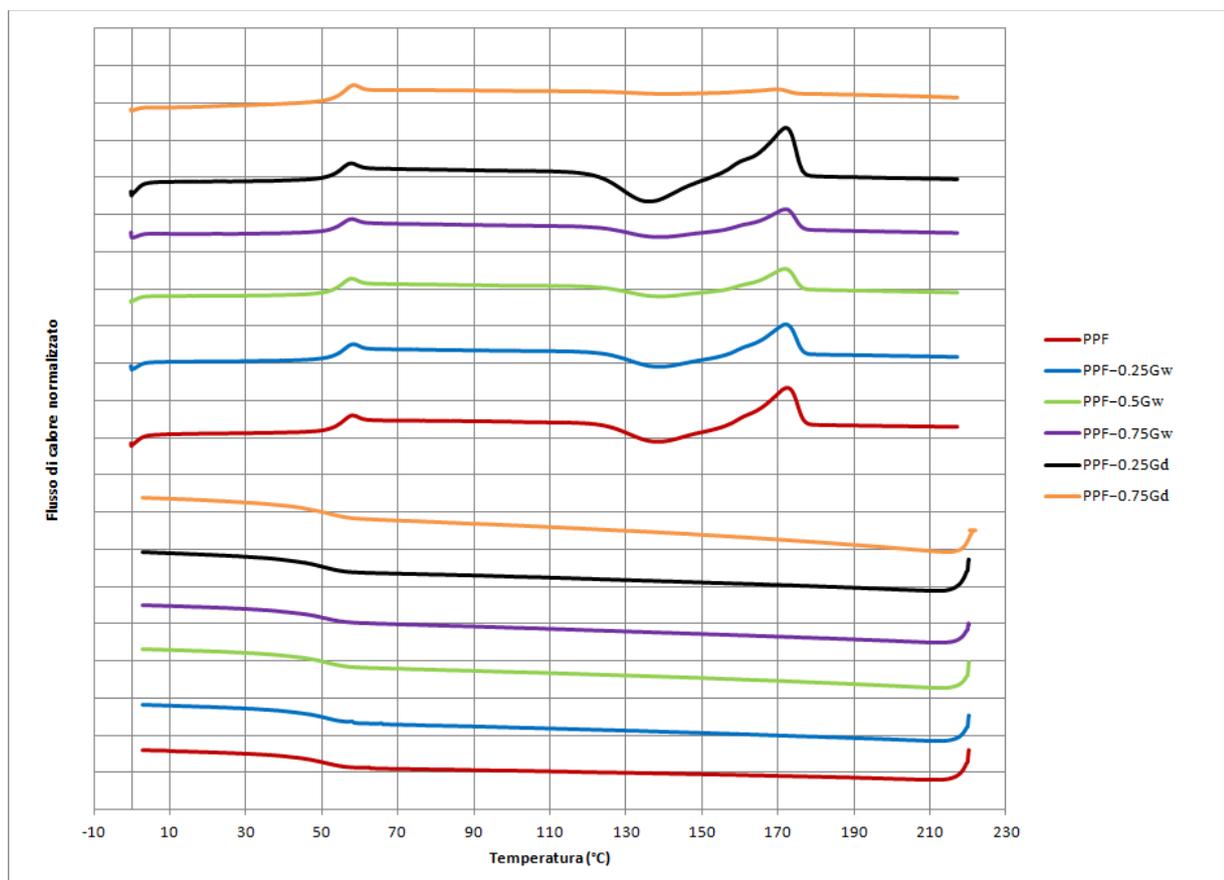


Figura 3.19 – Termogrammi DSC dei campioni di PPF

3.3.4. Analisi Dinamico Meccanica

I diagrammi DMTA in Figura 3.20 riportano le curve del modulo di conservazione (E') e la tangente dell'angolo di sfasamento ($\tan\delta$) per i campioni di PPF, in funzione della temperatura.

Si può osservare che i moduli di conservazione E' dei provini con grafene disperso in acqua sono minori di quelli del polimero puro su tutto l'intervallo di temperatura. Questo indica che il grafene non apporta nessun rinforzo meccanico alla matrice polimerica, probabilmente a causa del surfattante. Per quanto riguarda invece i compositi con grafene disperso in propandiolo, il campione PPF-075Gd presenta moderati miglioramenti di E' quantificabili nel 9-10% da bassa temperatura a temperatura ambiente. Questo suggerisce la presenza di una miglior interazione interfacciale tra polimero e rinforzo, probabilmente proprio per l'assenza di surfattante. L'analisi delle $\tan\delta$ presenta un solo rilassamento α associabile alla T_g e lievi rilassamenti β intorno ai -70 °C.

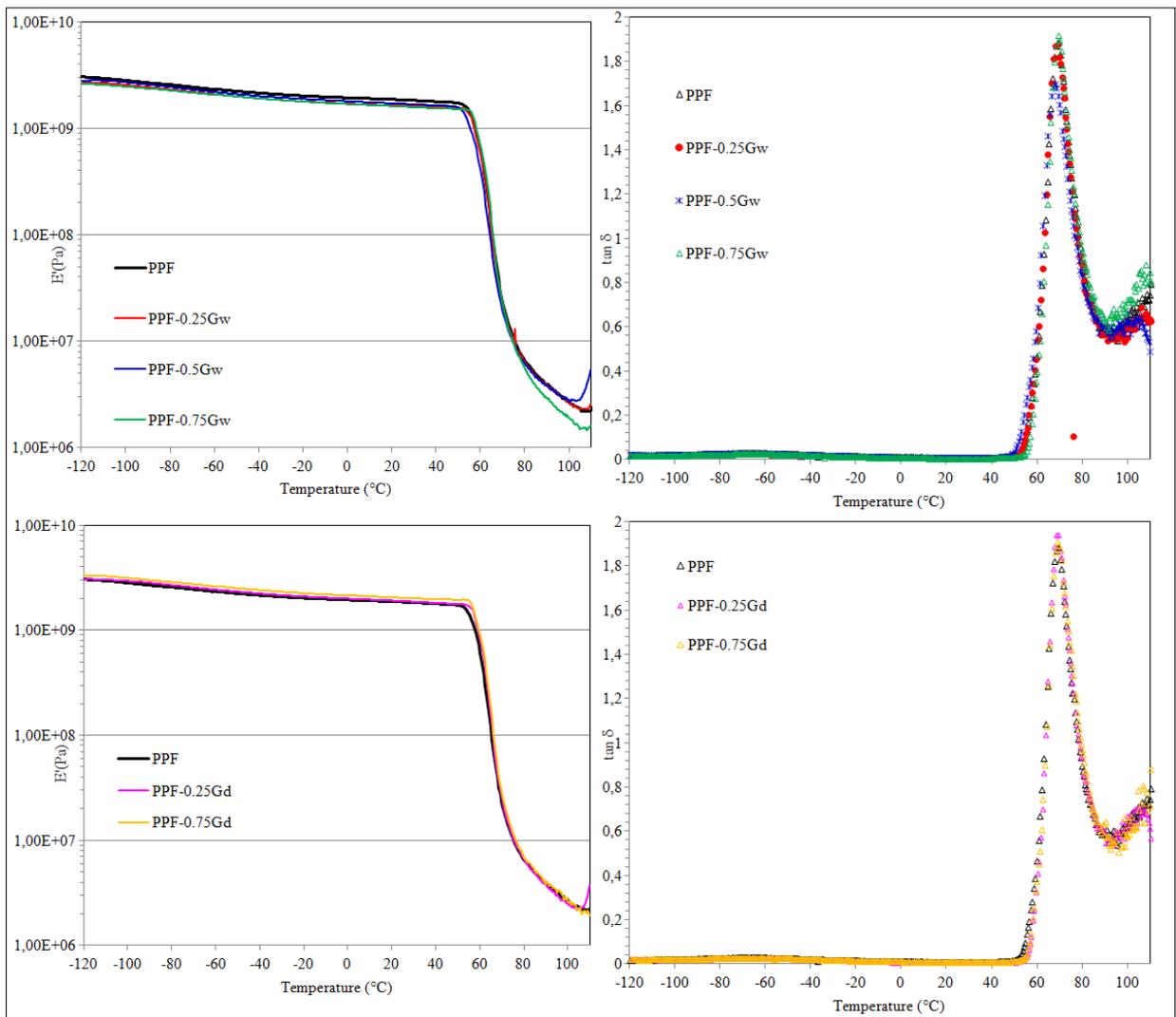


Figura 3.20 - Diagrammi DMTA dei campioni a di PPF

3.3.5. Diffrazione

La Figura 3.21 mostra gli spettri XRD del PPF puro e dei relativi nanocompositi. Per evidenziare l'effetto del grafene, sono stati analizzati campioni con la stessa storia termica. I campioni mostrano tutti svariati picchi molto simili tra loro, a $2\theta \approx 11^\circ$, 16° , 19° , 23° , 25° e 28° . Questo è dovuto al fatto che il PPF ha scarsa tendenza a cristallizzare e quindi molto dipende dalla storia termica che ha precedentemente subito. In questo contesto, non sorprende che il grafene non riesca a portare particolari effetti sulla matrice polimerica.

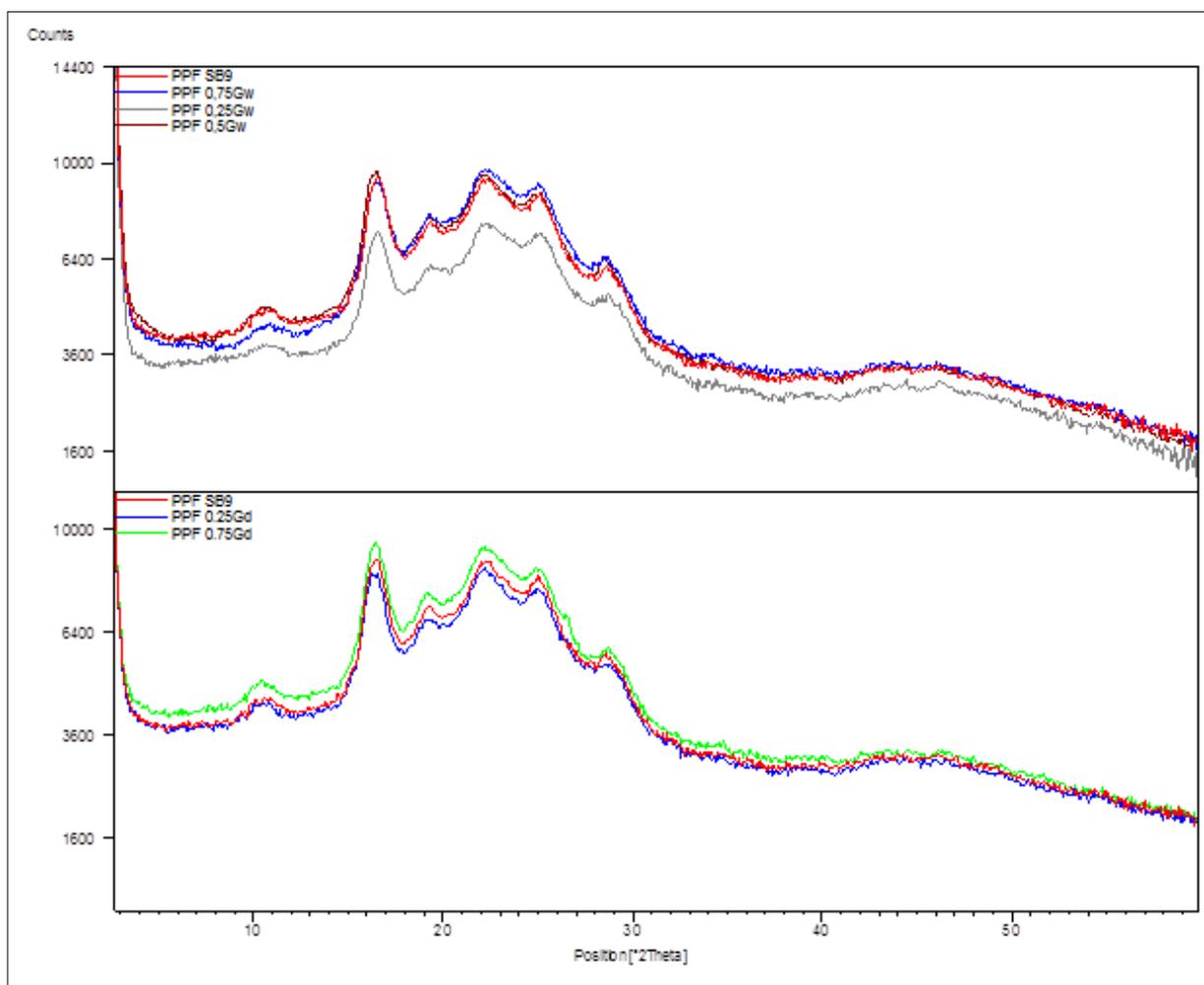


Figura 3.21 - Diffattogrammi dei campioni di PPF

3.4. Caratterizzazione dei campioni di PHF

Sulla base delle prove effettuate su tutti gli altri polimeri, si è scelto di sintetizzare un solo nanocomposito allo 0,75% in peso di grafene, poiché questa percentuale mostra in generale le caratteristiche migliori. La preparazione di quest'ultimo è stata effettuata utilizzando del grafene in soluzione acquosa che facilita anche la solubilizzazione dell'esandiolo che a temperatura ambiente è solido. L'aspetto dei polimeri sintetizzati risulta liscio, un po' fragile, di color giallo sbiadito quando non caricati con grafene, che rende il secondo campione di color nero.

3.4.1. NMR

La figura 3.22 mostra, a titolo esemplificativo, lo spettro $^1\text{H-NMR}$ del PHF, con i vari segnali assegnati alla struttura macromolecolare.

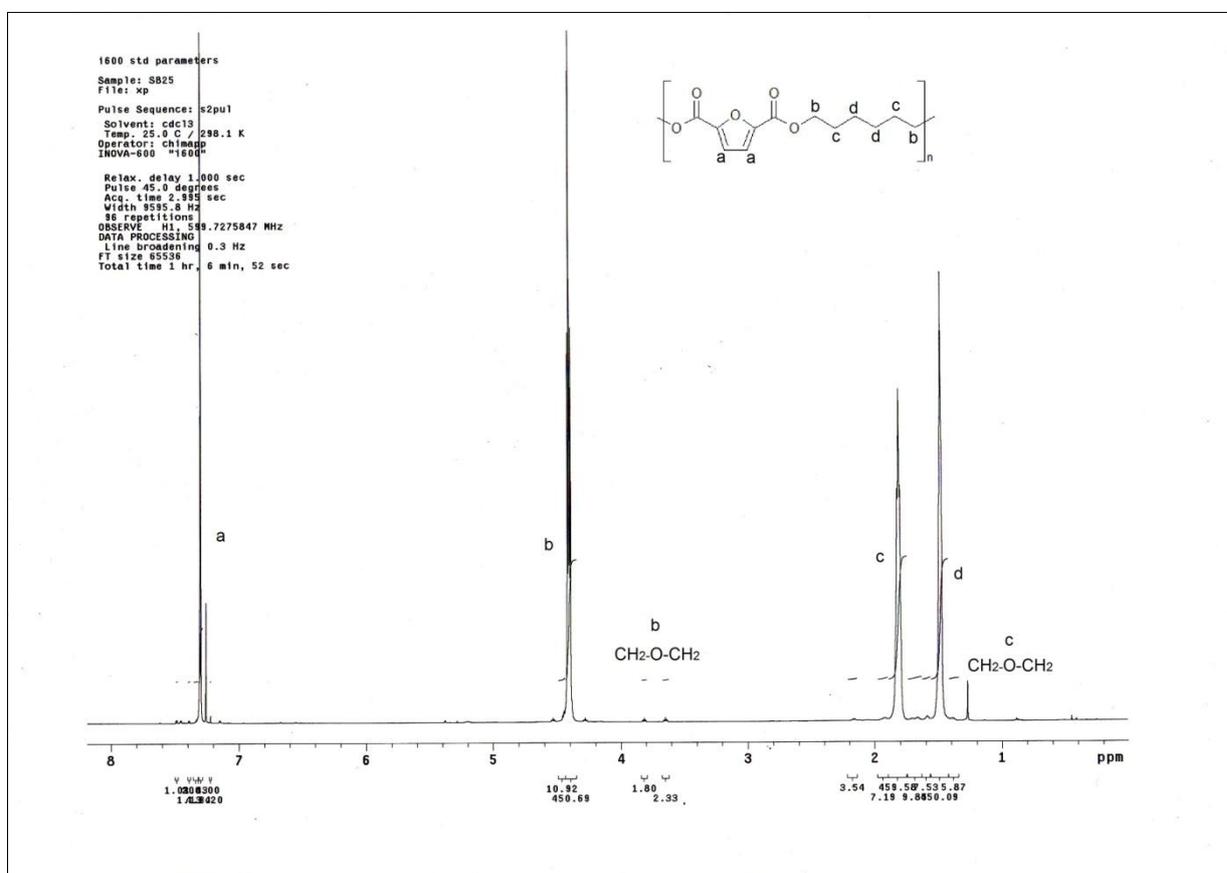


Figura 3.22 - $^1\text{H-NMR}$ del PHF

Gli spettri ottenuti, utilizzati per verificare la struttura dei materiali sintetizzati, dimostrano che il processo di polimerizzazione, anche in presenza di grafene, porta alla stessa struttura. Come accaduto per i campioni di PPF, alcuni segnali, intorno ai 3,9

ppm e gli 1,2 ppm, suggeriscono che i dioli hanno reagito tra loro condensando e portando alla formazione di gruppi etere.

3.4.2. Analisi termica: TGA e DSC

In Tabella 3.10 sono riportati i principali risultati TGA dei campioni di PHF e del relativo composito. I valori ottenuti, simili tra loro, mostrano che l'introduzione del grafene non influisca su queste proprietà termiche.

Campione	TGA		
	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	T _{d10} (°C)
PHF	369	391	365
PHF-0.75G	371	391	365

Tabella 3.10 - Valori ricavati dalle prove termogravimetriche dei campioni di PHF

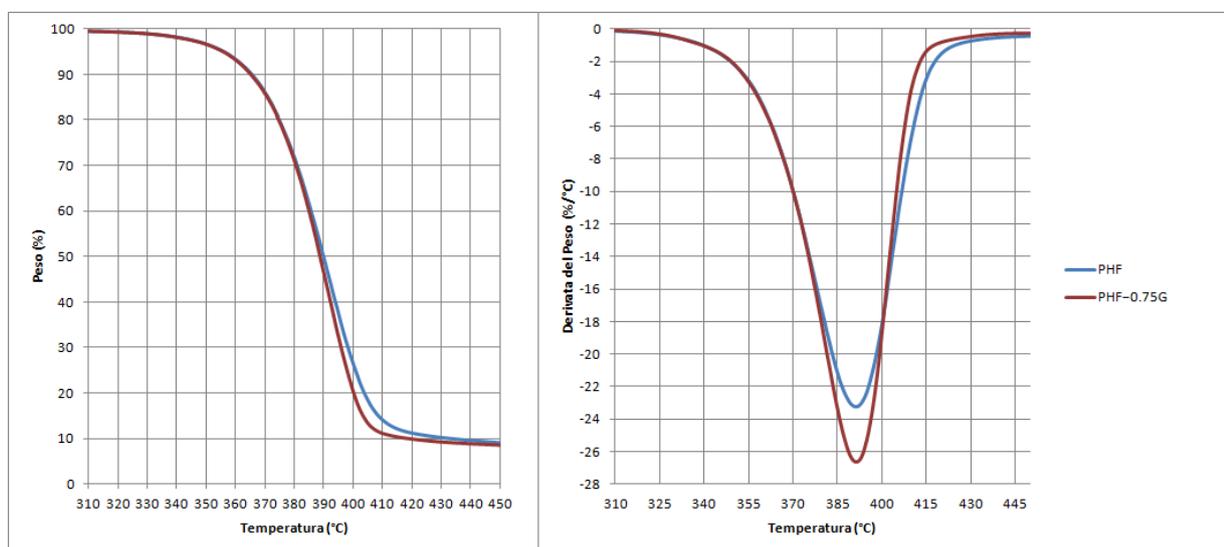


Figura 3.23 - Curve termogravimetriche dei campioni di PHF

In Tabella 3.11 sono mostrati i dati sperimentali ottenuti dall'analisi DSC dei campioni di PHF, mentre in Figura 3.24 si possono osservare i relativi termogrammi DSC. I valori ottenuti per il poliestere puro sono in linea con quelli presenti in letteratura¹⁵ per quanto riguarda la temperatura di fusione (T_f) di 145 °C e la temperatura di cristallizzazione (T_c) di 114 °C, mentre la temperatura di transizione vetrosa (T_g) di 14 °C suggerisce una buona mobilità di catena.

Nel composito non si osservano differenze sostanziali rispetto al polimero di partenza non caricato di grafene.

Campione	DSC					
	T_g (°C)	ΔC_p (J/g°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)
PHF	14	0,09	114	-43,71	145	36,40
PHF-0.75G	12	0,13	116	-44,43	145	38,45

Tabella 3.11 - Valori ricavati dalle prove di calorimetria dei campioni di PHF

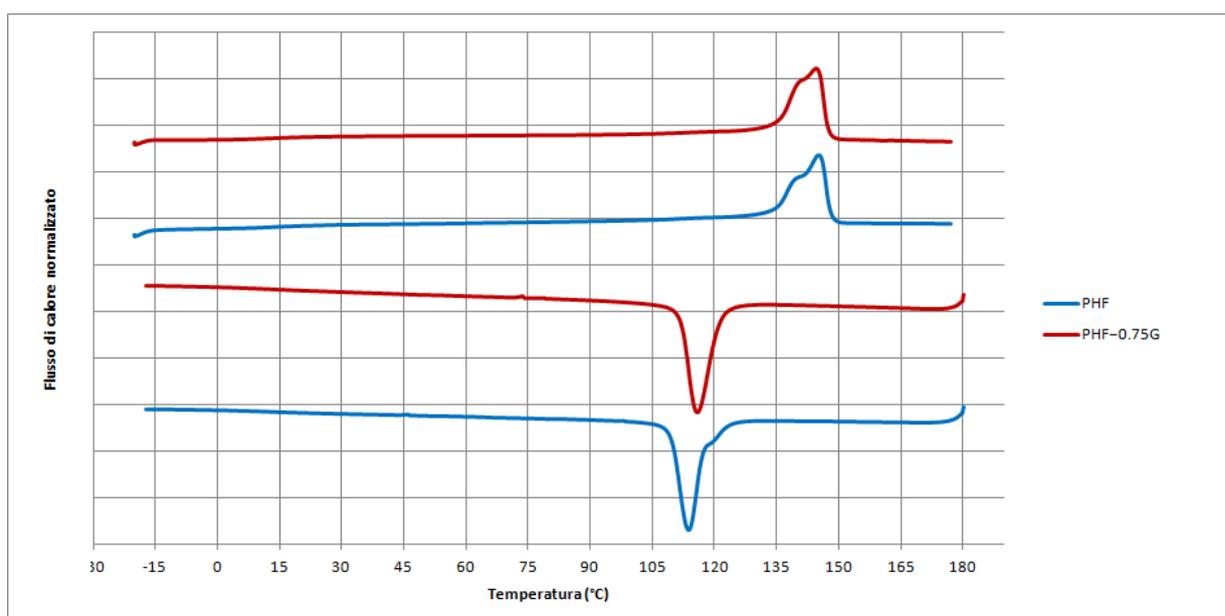


Figura 3.24 – Termogrammi DSC dei campioni di PHF

3.4.3. Diffrazione

In Figura 3.25 sono riportati gli spettri XRD del PPF puro e del relativo nanocomposito. Per evidenziare l'effetto del grafene, sono stati analizzati campioni con la stessa storia termica. Il campione di polimero puro mostra picchi a $2\theta \approx 8^\circ$, 14° , 17° , e 25° , mentre il campione rinforzato mostra ulteriori picchi a $2\theta \approx 27^\circ$, 28° e 55° . Inoltre, alcuni picchi cambiano di intensità: nel composito, il segnale a 8° sparisce, quello a 17° diminuisce mentre gli altri si intensificano. Questo comportamento suggerisce che il grafene abbia effetti sulla struttura cristallina. Il segnale del grafene dovrebbe essere quello che cade intorno ai 27° .

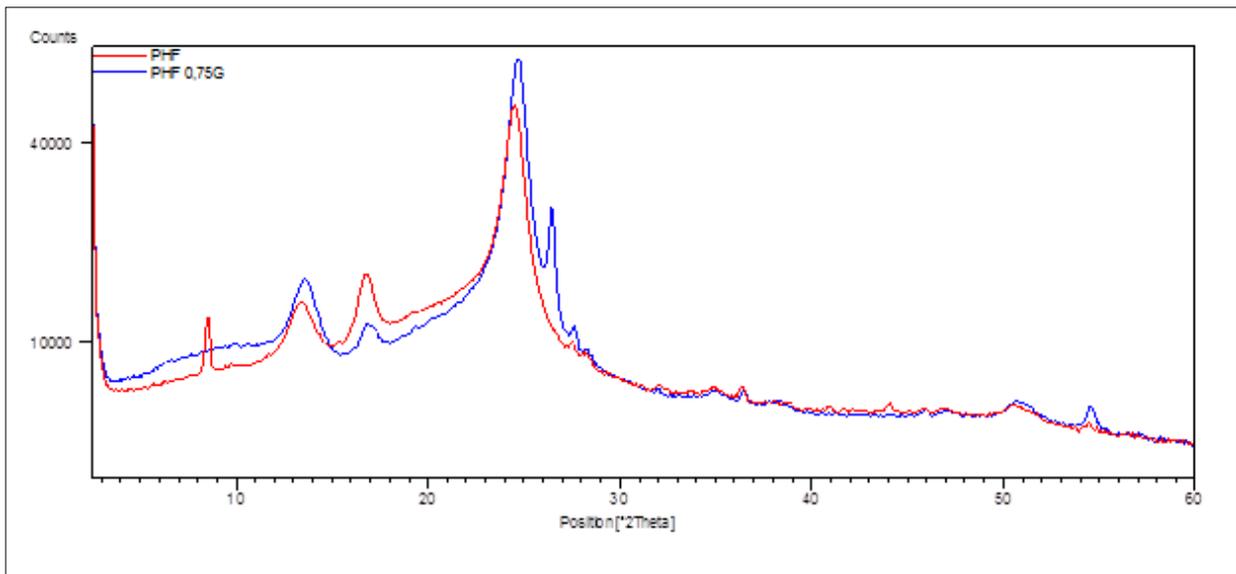


Figura 3.25 - Diffratogrammi dei campioni di PHF

4. Conclusioni

Il lavoro di ricerca svolto in questo progetto di tesi è stato incentrato sullo sviluppo di biopolimeri tramite processi sintetici alternativi con caratteristiche di eco-compatibilità, ed un loro possibile rinforzo tramite grafene.

La scelta di sintesi è ricaduta su due poliammidi, la poliammide-11 e la poliammide-6,10, e due poliesteri, il polipropilen-2,5-furandicarbossilato e il poliesilen-2,5-furandicarbossilato. Tutti questi sono stati caricati con varie percentuali di grafene fornito in una sospensione stabile e i polimeri e relativi nanocompositi sono poi stati sintetizzati con un metodo di policondensazione "in situ", evitando sia l'utilizzo di solventi che l'introduzione di rinforzo in fase di formatura.

Per quanto riguarda le poliammidi, le analisi NMR eseguite sui campioni confermano che il metodo sperimentato porta alla sintesi dei prodotti voluti; inoltre dalle analisi effettuate sui provini di PA11 è risultato che il procedimento porti ad ottimi risultati in fatto di crescita della catena macromolecolare e le indagini al viscosimetro mostrano valori di viscosità e quindi di peso medio molecolare generalmente alti. Le analisi termiche TGA e DSC hanno inoltre evidenziato un leggero aumento della stabilità termica dovuta al rinforzo, che agisce sia sulla temperatura di cristallizzazione, aumentandola e quindi comportandosi come un agente di nucleazione, sia sulla temperatura di transizione vetrosa, aumentandola e quindi limitando la mobilità macromolecolare. Infine l'analisi dinamico meccanica ha evidenziato, per carichi fino a circa lo 0,75% in peso di grafene, un miglioramento delle proprietà meccaniche, con un incremento fino al 32% del modulo elastico conservativo. In conclusione può essere affermato che questi miglioramenti sono stati raggiunti solo dai nanocompositi sintetizzati utilizzando un grafene processato tramite esfoliazione in acqua con surfattante, mentre le altre tipologie di grafene testati da altri processi, few layers e da riduzione di GO, hanno portato in generale ad un peggioramento delle prestazioni.

Per quanto riguarda la PA6,10, la metodologia scelta per la sintesi di questa poliammide ha portato a bassi valori di viscosità che indicano una limitata crescita delle catene macromolecolari. In questo caso, l'aggiunta delle nanocariche rinforzanti ha addirittura abbassato le proprietà ottenute, indicando che la sospensione grafenica aggiunta ostacola la formazione di questa poliammide. Le analisi effettuate non hanno evidenziano differenze di stabilità termica, e mentre il grafene continua a fungere da

agente di nucleazione, la temperatura di transizione vetrosa dei complessi è più bassa che nel polimero puro a causa del ridotto peso molecolare.

Per quanto riguarda i poliesteri, l'analisi NMR ha mostrato la presenza di brevi sequenze di unità polietere dovuti alla condensazione dei dioli che comunque non compromettono le proprietà dei compositi ottenuti. L'analisi GPC mostra per il PPF il raggiungimento di un peso molecolare medio ponderale soddisfacente, anche se più basso rispetto ai dispendiosi metodi di sintesi interfacciali, con indice di polidispersità relativamente alto. L'utilizzo di grafene in sospensione acquosa riduce la polidispersità, ma di contro abbassa anche il peso molecolare ottenibile; risultati migliori si perseguono quando il rinforzo aggiunto durante la sintesi viene sospeso in propandiolo. Le analisi termiche DSC mostrano che sia il grafene che il tensioattivo riducono l'entità delle cristallizzazioni a freddo di questo polimero. Infine, le analisi dinamico meccaniche mostrano che il grafene in soluzione acquosa diminuisce il modulo di conservazione, mentre il grafene disperso in propandiolo lo aumenta di circa il 10%. Questo suggerisce che il surfattante disturbi l'interazione grafene-matrice.

Per quanto riguarda il PHF, il metodo di sintesi proposto ha portato a buoni risultati, anche se occorre approfondire le interazioni osservate tra rinforzante e matrice in quanto è stato osservato che gli spettri XRD del polimero puro e del suo nanocomposito sono molto diversi tra loro.

Infine, può essere affermato che il metodo di sintesi utilizzato risulta molto efficace e promettente per la preparazione diretta di nanocompositi grafenici di PA11 anche a livello industriale. Avendo riscontrato risultati piuttosto negativi per la PA6,10, promettenti per il PPF e con interessanti sfumature per il PHF, questi biopolimeri dovranno essere sottoposti ad altri studi.

5. Metodologie e Strumentazione

5.1. Procedure di sintesi

Vengono in questo paragrafo descritte le procedure seguite per l'ottenimento dei campioni di polimeri e nanocompositi. Tali campioni sono stati poi caratterizzati mediante diverse tecniche analitiche e sono stati denominati secondo il tipo e il quantitativo di carico inserito durante la polimerizzazione.

5.1.1. Sintesi della Poliammide-11 (PA11) e preparazione dei nanocompositi a base di grafene

Per la sintesi della PA11 è stata seguita la metodologia, già descritta in letteratura⁶⁹, che prevede essenzialmente una condensazione diretta ad alta temperatura da un fuso del monomero, promossa da un catalizzatore. La reazione, concettualmente piuttosto semplice, è schematizzata in Figura 3.1.

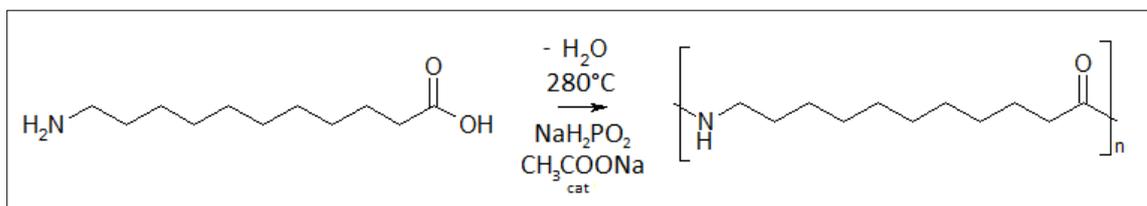


Figura 5.1 - Schema di reazione della PA11

La procedura inizia caricando il reattore con acido 11-amminoundecanoico, sodio ipofosfito come catalizzatore e acetato di sodio che funge da antireticolante; quest'ultimo è importante per evitare che verso fine polimerizzazione il polimero fuso reticoli tramite i gruppi amminici e carbossilici dando luogo a materiali gommosi. Il catalizzatore è aggiunto in quantità di circa 0,007 equivalenti rispetto all'acido, mentre l'antireticolante aggiunto è di circa 0,0046 equivalenti. Viene poi aggiunta dell'acqua distillata in quantità di 20-30 mL, per sospendere i reagenti e aiutare il mescolamento; durante la sintesi, la maggior parte dell'acqua evapora e viene rimossa.

Nei casi in cui si siano preparati i nanocompositi, il grafene, in soluzione acquosa, viene caricato nel reattore insieme agli altri reagenti all'inizio del procedimento. La soluzione è prevista di titolo fornito dal produttore, che consente di calcolare la quantità da inserire a seconda della percentuale in peso che si vuole ottenere e della quantità di prodotto teorico finale ottenibile.

La polimerizzazione è stata eseguita in un reattore a tre colli agitato meccanicamente, riscaldato con bagno di sali fusi e sotto flusso di azoto (0,5 litri al minuto) per evitare l'ossidazione delle ammine e delle ammidi ad alte temperature con l'ossigeno atmosferico (oltre a favorire l'evaporazione dell'acqua). I reagenti vengono caricati nel reattore, la temperatura mantenuta a 180 °C per circa 20 minuti sotto agitazione a circa 200 giri al minuto. Al termine di questo primo step, si ottiene un sale di nylon con l'evaporazione completa dell'acqua.

La temperatura viene quindi portata a 280 °C, stando attenti all'omogeneità del fuso e al formarsi di blocchi di cristalli dell'acido sulle pale o nella parte alta delle pareti.

La polimerizzazione prosegue per 30 minuti fino al raggiungimento della giusta viscosità (visivamente si osserva come il polimero si avvolge alle pale dell'agitatore), determinata mediante la lettura del momento torcente che partendo da 0 deve a fine stadio sia stare sopra i 10 N/cm, sia non impennarsi troppo velocemente, poiché in questo ultimo caso il rischio sarebbe di avere spinto la reazione vicino alla reticolazione.

Al termine, il polimero viene scaricato, raffreddato e pesato. Nel momento dello scarico, a prodotto ancora in buona parte fuso, si può valutare ad occhio un'eventuale reticolazione se tirando il polimero si ha il ritiro tipico dei materiali gommosi.

Denominazione campione	Descrizione
PA11	Poliammide-11 pura
PA11-0.25G	Composito di PA11 con una percentuale di 0,25% in peso di grafene disperso in acqua
PA11-0.50G	Composito di PA11 con una percentuale di 0,5% in peso di grafene disperso in acqua
PA11-0.75G	Composito di PA11 con una percentuale di 0,75% in peso di grafene disperso in acqua
PA11-0.75G altro batch	Composito di PA11 con una percentuale di 0,75% in peso di grafene da diverso processo disperso in acqua
PA11-0.75S	PA11 caricata con solo surfattante che sarebbe necessario a disperdere grafene in acqua per arrivare ad uno 0,75% in peso
PA11-1.5G	Composito di PA11 con una percentuale di 1,5% in peso di grafene disperso in acqua

Tabella 5.1a – Denominazione dei campioni di PA11, parte 1

Denominazione campione	Descrizione
PA11-3G	Composito di PA11 con una percentuale di 3% in peso di grafene disperso in acqua
PA11-3S	PA11 caricata con solo surfattante che sarebbe necessario a disperdere grafene in acqua per arrivare ad un 3% in peso
PA11-0.25FL	Composito di PA11 con una percentuale di 0,25% in peso di grafene FL (few layers) disperso in acqua
PA11-0.25RGO	Composito di PA11 con una percentuale di 0,25% in peso di grafene RGO (riduzione di GO) disperso in acqua

Tabella 5.1b – Denominazione dei campioni di PA11, parte 2

5.1.2. Sintesi della Poliammide-6,10 (PA6,10) e preparazione dei nanocompositi a base di grafene

La sintesi della PA6,10 è simile a quella della PA11. Da letteratura il procedimento utilizzato in larga scala prevede una polimerizzazione interfacciale con i reagenti disciolti in due solventi immiscibili¹².

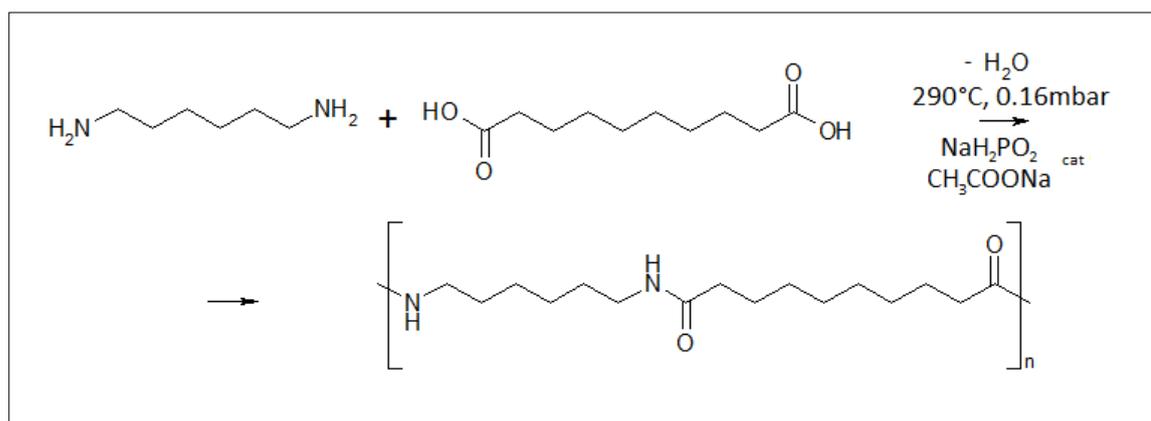


Figura 5.2 - Schema di reazione per la PA6,10

La metodologia proposta in questo elaborato prevede invece una polimerizzazione "in situ" ad alta temperatura dal fuso, promossa da un catalizzatore, con la differenza, rispetto alla PA11, che la parte finale della reazione viene condotta sotto vuoto per poter agevolare l'eliminazione dell'acqua di condensazione e degli oligomeri. La reazione è schematizzata in Figura 3.2.

Nel reattore vengono aggiunti all'acido sebacico, il sodio ipofosfito, circa 0,007 equivalenti rispetto all'acido, come catalizzatore, e l'acetato di sodio, circa 0,0046 equivalenti, come antireticolante. Viene poi aggiunta dell'acqua distillata che serve per

sospendere i reagenti e aiutare il mescolamento; anche in questo caso durante la sintesi la maggior parte dell'acqua evapora e viene rimossa.

Nei casi in cui si siano preparati i nanocompositi, il grafene, in soluzione acquosa, viene caricato nel reattore insieme agli altri reagenti all'inizio del procedimento. La soluzione è prevista di titolo fornito dal produttore, che consente di calcolare la quantità da inserire a seconda della percentuale in peso che si vuole ottenere e della quantità di prodotto teorico finale ottenibile.

Il reattore viene portato, sotto agitazione meccanica a 200 giri al minuto e sotto flusso di azoto (0,5 litri al minuto) a 180°C. A questo punto, viene sgocciolata mediante un imbuto sgocciolatore, una soluzione acquosa di esametildiammina (1/1 rispetto all'acido). L'imbuto viene poi rimosso e sostituito con una trappola per recuperare condense di distillazione.

Si porta la temperatura del bagno a 250 °C e si attende la fine della distillazione dell'acqua, momento in cui la temperatura viene portata a 290 °C. Mentre la temperatura sale, la rotazione viene spesso fermata o abbassata se si osserva un fuso che risulta non omogeneo, con blocchi di cristalli sulle pale. Quando la temperatura viene impostata a 290 °C, si comincia anche a registrare il momento torcente, o torque, per verificare l'effettivo avanzamento della reazione.

Quando il torque non aumenta più, o comunque a temperatura raggiunta, si ferma il flusso d'azoto, si monta un sistema di trappole raffreddate ad azoto liquido e si applica lentamente il vuoto fino a raggiungere 0,16 mbar. Si attende a questo punto che la reazione vada a completamento, circa 90 min, verificando un aumento del torque, seppur in questo caso molto lieve. Il polimero così ottenuto viene scaricato e raffreddato.

Denominazione campione	Descrizione
PA6,10	Poliammide-6,10 pura
PA6,10-0.25G	Composito di PA6,10 con una percentuale di 0,25% in peso di grafene disperso in acqua
PA6,10-0.5G	Composito di PA6,10 con una percentuale di 0,5% in peso di grafene disperso in acqua
PA6,10-0.75G	Composito di PA6,10 con una percentuale di 0,75% in peso di grafene disperso in acqua

Tabella 5.2 – Denominazione dei campioni di PA6,10

5.1.3. Sintesi del Polipropilen-2,5-funadicarbossilato (PPF) e preparazione dei nanocompositi a base di grafene

La sintesi del PPF segue una via simile a quella proposta in letteratura per i polimeri a base di acido furan-2,5-dicarbossilico (FDCA)¹⁵. La metodologia prevede una policondensazione diretta ad alta temperatura dal fuso, promossa da un catalizzatore, condotta prima in atmosfera d'azoto e poi sotto vuoto. La reazione è schematizzata in Figura 3.3.

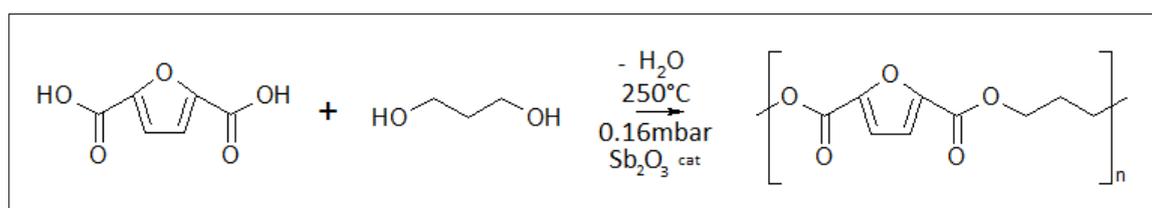


Figura 5.3 - Schema di reazione per il PPF

Il reattore a tre colli viene caricato con FDCA, triossido di antimonio come catalizzatore (circa l'1% in peso rispetto al prodotto teorico finale) e propandiolo (1,8 equivalenti rispetto all'acido).

Nei casi in cui si siano preparati i nanocompositi, il grafene viene caricato nel reattore insieme agli altri reagenti all'inizio del procedimento. La soluzione è prevista di titolo fornito dal produttore, che consente di calcolare la quantità da inserire a seconda della percentuale in peso che si vuole ottenere e della quantità di prodotto teorico finale ottenibile. Nel caso il grafene sia in disperso propandiolo e non in soluzione acquosa, la quantità aggiunta di propandiolo insieme al grafene fa parte degli equivalenti da calcolare nella fase di caricamento dei reagenti.

Si porta la temperatura a 200°C , si fa partire la rotazione, impostandola a circa 200 giri al minuto, si posiziona una fascia riscaldante, impostata a 80°C , sulla testa del reattore e si applica il flusso d'azoto.

Dopo circa 20 minuti, vengono alzate le temperature, portando la fascia a 100°C ed il bagno a 210°C . L'andamento della polimerizzazione viene controllato registrando il momento torcente. Quando questo si stabilizza, dopo circa 40 minuti, la temperatura viene aumentata a 220°C . Si applica il vuoto e si esegue gradualmente una rampa di vuoto/temperatura fino a 250°C e $0,16\text{ mbar}$, mentre la fascia viene portata a 120°C . Dopo circa due ore si scarica il prodotto.

Denominazione campione	Descrizione
PPF	Polipropilen-2,5-furandicarbossilato puro
PPF-0.25Gw	Composito di PPF con una percentuale di 0,25% in peso di grafene disperso in acqua
PPF-0.5Gw	Composito di PPF con una percentuale di 0,25% in peso di grafene disperso in acqua
PPF-0.75Gw	Composito di PPF con una percentuale di 0,25% in peso di grafene disperso in acqua
PPF-0.25Gd	Composito di PPF con una percentuale di 0,25% in peso di grafene disperso in propandiolo
PPF-0.75Gd	Composito di PPF con una percentuale di 0,75% in peso di grafene disperso in propandiolo

Tabella 5.3 – Denominazione dei campioni di PPF

5.1.4. Sintesi del Poliesilen-2,5-funadicarbossilato (PHF) e preparazione dei nanocompositi a base di grafene

La sintesi del PHF è simile a quella del PPF¹⁵, ovvero una policondensazione diretta ad alta temperatura dal fuso, promossa da un catalizzatore, condotta prima in atmosfera d'azoto e poi sotto vuoto. La reazione è schematizzata in Figura 3.4.

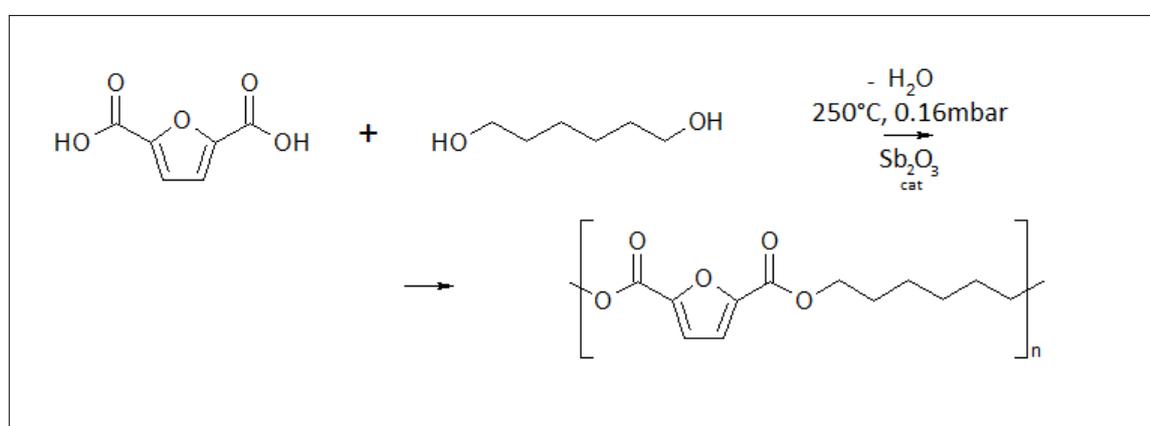


Figura 5.4 - Schema di reazione per il PHF

Il reattore a tre colli viene caricato con FDCA, triossido di antimonio come catalizzatore (circa l'1% in peso rispetto al prodotto teorico finale) e esandiolo (1,2 equivalenti rispetto all'acido).

Nel caso in cui si è preparato il nanocomposito, il grafene, in soluzione acquosa, viene caricato nel reattore insieme agli altri reagenti all'inizio del procedimento. La soluzione è prevista di titolo fornito dal produttore, che consente di calcolare la quantità da inserire a seconda della percentuale in peso che si vuole ottenere e della quantità di prodotto teorico finale ottenibile.

Si porta la temperatura a 180 °C, si fa partire la rotazione delle pale, impostandola a circa 50 giri al minuto, si posiziona una fascia riscaldante sulla testa del reattore impostata a 80 °C e si applica il flusso d'azoto.

Dopo circa 15 minuti, tempo necessario per far sì che l'esandiolo fonda, si impostano la temperatura a 200 °C e la rotazione delle pale a 200 rpm. Dopo altri 20 minuti, vengono alzate le temperature, portando la fascia a 100°C ed il bagno di sali a 210°C. L'andamento della polimerizzazione viene controllato registrando il momento torcente. Quando questo si stabilizza, dopo circa 40 minuti o più, la temperatura viene aumentata a 220°C. Si applica il vuoto e si esegue gradualmente una rampa di vuoto/temperatura fino a 250°C e 0,16mbar, mentre la fascia viene portata a 120°C. Dopo circa due ore si scarica il prodotto.

Denominazione campione	Descrizione
PHF	Poliesilen-2,5-furandicarbossilato puro
PHF0.75G	Composito di PHF con una percentuale di 0,75% in peso di grafene disperso in acqua

Tabella 5.4 – Denominazione dei campioni di PHF

5.2. Strumentazione per le sintesi e reagenti

Le sintesi effettuate in laboratorio sono tutte state effettuate con la stessa strumentazione:

- Una piastra riscaldante che scalda un bagno di sali fusi (temperatura di fusione 150 °C) e una sonda termica attaccata alla piastra e immersa nel bagno di sali per il controllo di temperatura del bagno di sali;
- Un reattore in pirex a collo largo e fondo bombato da 250 mL, chiuso da una testa a tre colli equipaggiato con una guaina in gomma, tappi in plastica con relative sicure, una cerniera in ferro e silicone sigillante per alte temperature;

- Un agitatore elettrico in grado di registrare il momento torcente con relativa pala metallica che entra nel reattore grazie a un tappo forato munito di guarnizione;
- Tubo e per la regolazione del flusso d'azoto e relativo flussimetro;
- Trappole per la raccolta di volatili immerse in vasi Dewar riempiti ad azoto liquido;
- Pompa a vuoto con misuratore di pressione;
- Refrigerante;
- Fascia riscaldante.

I reagenti utilizzati nelle varie sintesi sono elencati qui di seguito:

PA11

- Acido 11-amminoundecanoico
- Sodio ipofosfito
- Sodio acetato

PA6,10

- Acido sebacico
- Esametildiammina
- Sodio ipofosfito
- Sodio acetato

PPF

- Acido furan-2,5-dicarbossilico
- Propandiolo
- Triossido di antimonio

PHF

- Acido furan-2,5-dicarbossilico
- Esandiolo
- Triossido di antimonio

A fine reazione, dopo aver scaricato il prodotto, il reattore viene pulito dai residui tramite una depolimerizzazione, utilizzando un abbondante carico di acido adipico nel caso sia stata sintetizzata una poliammide o di glicole etilenico nel caso sia stato sintetizzato un poliesteri e rimettendo il reattore in funzione per altri 30 minuti a 280°C e 300 o più rpm, sostituendo il boccaglio attaccato a uno dei colli della testa con un

refrigerante che crea un sistema di riflusso raffreddato ad acqua, mentre l'ugello che prima era utilizzato per l'azoto viene chiuso.

Il grafene per la preparazione dei compositi (fornito dalla Graphene-XT), indicato nei campioni semplicemente come "G", o nel caso dei compositi di PPF "Gw", è stato preparato tramite esfoliazione in soluzione acquosa favorita e mantenuta da un surfattante proprietario (sempre presente in tutte le preparazioni in acqua). I compositi di PPF contenenti la sigla "Gd" presentano lo stesso grafene disperso in propandiolo, che viene ottenuto non utilizzando il surfattante. Nei compositi di PA11, la sigla "FL" indica un grafene in soluzione acquosa, ma costituito da 3-4 fogli più larghi sovrapposti, mentre la sigla "RGO" indica un grafene in soluzione acquosa ottenuto tramite riduzione di ossido di grafene; infine la sigla "altro batch" indica un grafene in soluzione acquosa proveniente da un altro processo.

5.3. NMR

Gli spettri $^1\text{H-NMR}$ sono stati registrati con uno spettrometro Varian Mercury 600 Hz (i chemical shifts sono in ppm ed utilizzano il TMS come riferimento); i campioni sono stati disciolti in una soluzione di cloroformio deuterato e 1,1,1,3,3,3-esafuoro-2-propanolo deuterato ($\text{CDCl}_3/\text{HFIP}$) in proporzione di 50/50 (V/V).

5.4. TGA

Le analisi termogravimetriche sono state eseguite su campioni precedentemente essiccati a $100\text{ }^\circ\text{C}$ per una notte utilizzando un apparato Perkin Elmer TGA7, con un flusso di azoto di 40 mL/min e con una rampa di riscaldamento di $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ a partire da 50 fino a $800\text{ }^\circ\text{C}$. Sono state determinate le temperature di inizio degradazione (T_{onset}), tramite l'intersezione delle tangenti del punto iniziale e del punto di flesso ricavato dalla derivata prima (T_{max}), e la temperatura a cui viene perso il 10% della massa (T_{d10}).

5.5. DSC

Le calorimetrie differenziali sono state eseguite mediante un Perkin-Elmer DSC6 sotto flusso di azoto. Per eliminare la storia termica dei campioni, questi sono stati precedentemente sottoposti ad una prima scansione in riscaldamento, senza tenere traccia dei dati, per poi registrare i valori della scansione di raffreddamento e

della seconda scansione di riscaldamento. Le rampe sono state impostate tutte a 20 °C/min, con punti di partenza e di arrivo diversi per ogni tipo di polimero:

- per i campioni di PA11, le temperature vanno da -20 a 220 °C;
- per i campioni di PA6,10 le temperature vanno da -20 a 260 °C;
- per i campioni di PPF le temperature vanno da 0 a 220°C;
- per i campioni di PHF le temperature vanno da -20 a 180°C.

Durante il secondo riscaldamento sono state registrate le temperature di transizione vetrosa (T_g) e le temperature (T_f) e entalpie (ΔH_f) di fusione, mentre durante il raffreddamento sono state registrate le temperature (T_c) e le entalpie (ΔH_c) di cristallizzazione. In particolare, le T_g sono state registrate nel punto medio dell'incremento della capacità termica associata alla transizione da vetro a gomma.

5.6. Viscosimetria

La viscosità inerente, misura utilizzata nelle poliammidi come indicazione delle masse molari, è stata determinata alla temperatura di 30 °C con un viscosimetro Ubbelohde utilizzando una soluzione di fenolo/1,1,2,2-tetracloroetano (TCE) in proporzione di 60/40 (wt/wt) in cui sono stati sciolti i campioni raggiungendo una concentrazione di 0,5 g/dL.

5.7. GPC

I pesi molecolari medi ponderali (M_w), e l'indice di polidispersità (PDI o M_w/M_n) sono stati ottenuti attraverso una cromatografia a permeazione di gel (GPC) con un un HP serie 1100 usando una colonna PL gel 5 μ m Minimixed-C. L'eluente utilizzato per disciogliere i campioni di polimero è costituito da una miscela di cloroformio ($CHCl_3$) ed esafluoroisopropanolo (HFIP) 95/5, mentre per il rilevamento è stato utilizzato un detector UV. La calibrazione è avvenuta utilizzando standard di polistirene.

5.8. DMTA

Le proprietà dinamico-meccaniche termiche sono state misurate utilizzando un Rheometric Scientific DMTA IV con una geometria di test dual cantilever. I campioni sono costituiti da barrette di 33x8x2 mm ottenuti in due modi: tramite formatura ad iniezione utilizzando un Minimix Molder per le poliammidi (250 °C per la PA11 e 270 °C per la PA6,10) e tramite pressa riscaldata per i poliesteri (220 °C per il PPF). Tali

campioni sono stati analizzati con un incremento di temperatura di 3 °C/min ad una deformazione dello 0,03% e una frequenza di 3 Hz:

- per la scansione delle poliammidi si è partiti da una temperatura di -150 °C fino ad arrivare a 150 °C;
- per la scansione dei poliesteri si è partiti da una temperatura di -120 °C fino ad arrivare a 110 °C.

5.9. Diffrattometria

La diffrattometria a raggi X (WAXD) è stata eseguita a temperatura ambiente mediante un diffrattometro PANalytical X'Pert PRO equipaggiato con un detector X'Celerator. I dati sono stati acquisiti esponendo i campioni ad una radiazione a raggi X Cu-K α , con una lunghezza d'onda (λ) caratteristica di 1.5418 Å. Tali raggi sono stati generati da un anodo al rame alimentato con una tensione di 40 kV e una corrente di 40 mA. I plot a 2Θ dello spettro a raggi X sono stati ottenuti su un range 2Θ di 2.2-80°. Per ogni step di 0.067° il segnale è stato rilevato per 111 s per incrementare la sua intensità. I materiali analizzati sono stati analizzati dopo scansione di riscaldamento e raffreddamento al DSC.

6. Bibliografia

- ¹ "Wallace Hume Carothers". Science History Institute.
- ² McIntyre, J. E. (2005). *Synthetic fibres : nylon, polyester, acrylic, polyolefin* (1st ed.). Cambridge: Woodhead. p. 10.
- ³ I. B. Page, *Polyamides as Engineering Thermoplastic Materials*, Rapra Technology Ltd., United Kingdom (2000), Chap. 1.
- ⁴ P. Chen, H. S. Kim, and H. J. Jin, *Macromol. Res.* 17, 207 (2009).
- ⁵ H. Kim, A. A. Abdala, and C. W. Makosko, *Macromol.* 43, 6515 (2010).
- ⁶ A. Chauvel, G. Lefebvre, *Petrochemical Processes: Technical and Economic Characteristics*, Band 2, S. 277, Editions Technip, Paris, 1989
- ⁷ *Renewable Polymers: Synthesis, Processing, and Technology*, edited by V. Mittal, J. Wiley & Sons, Hoboken, NJ
- ⁸ Seymour, Raymond B.; Kirshenbaum, Gerald S., eds. (1987). *High Performance Polymers: Their Origin and Development*
- ⁹ Selke, Susan E.M.; Culter, John D. (2015-12-11), "Major Plastics in Packaging", *Plastics Packaging*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, pp. 101–157
- ¹⁰ *Application of eco-profiled methodology to polyamide 11*, Jean-François Devaux, Guillaume Lê, Bernard Pees
- ¹¹ Robert A. Smiley "Hexamethylenediamine" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005
- ¹² *Novel Polyamide 6,10 Variants Synthesized by Modified Interfacial Polymerization for Application as a Rate-Modulated Monolithic Drug Delivery System*, Oluwatoyin A. Kolawole, Viness Pillay, Yahya E. Choonara, May 1, 2007
- ¹³ Radici Group 2014, Documentation,
<https://www.radicigroup.com/it/prodotti/plastics/pa6-pa66-pa6-10-pa6-12-radilon/radilon-22721>
- ¹⁴ *Production of Sebacic Acid Using Two-Phase Bipolar Membrane Electrodialysis*, Fang Zhang, Chuanhui Huang and Tongwen Xu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, 48 (16), pp 7482–7488
- ¹⁵ Min Jiang, Quian Liu, Qiang Zhang, Chong Ye, Guangyuan Zhou, *A series of furan-aromatic polyesters synthesized via direct esterification method based on renewable resources*, *Journal of Polymer Science*, 2012; 1026-36

- ¹⁶ E. d. Jong, M. A. Dam, L. Sipos, G. J. M. Gruter, *In Biobased Monomers, Polymers, and Materials*; P. B. Smith, R. A. Gross, eds; ACS symposium series 1105; American Chemical Society: Washinton, DC, 2012; pp 1–13.
- ¹⁷ Sasaki A.; White, J. L., *J. Appl. Polym Sci.* 2003; 90,1838-45
- ¹⁸ Taarning E., Nielsen I. S., Egelbald K., Madsen R., Christensen C. H., *ChemSusChem* 2008; 1,75-8
- ¹⁹ Gandini A., *Macromolecules* 2008; 41,9491-9504
- ²⁰ Witten, T.A.; S.P. Levine, M. Killan, P. Boyle and S. Harkey. *Clin. Chem.* 1973, 19, 963
- ²¹ Y. Taguchi, A. Oishi and H. Iida, *Chem. Lett.*, 2008, 37, 50– 51
- ²² George Z. Papageorgiou, Vasilios Tsanaktsis, Dimitrios N. Bikiaris, *Synthesis of poly(ethylene furandicarboxylate) polyester using monomers derived from renewable resources: thermal behavior comparison with PET and PEN*, *Phys Chem. Chem Phys*, 2015; 16,7946-58
- ²³ Bikiaris DN, Papageorgiou GZ, Achilias DS. *Synthesis and comparative Biodegradability studies of three poly (alkylene succinate) s.* *Polym Degrad Stab* 2006;91:31e43.
- ²⁴ Sperling L.H., *Introduction to physical polymer science, 4th ed.* Hoboken: John Wiley & Sons Inc.; 2006, 845 p.
- ²⁵ Mallick P.K., *Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing and design.* New York: Marcel Dekker Inc.; 1993, 584p.
- ²⁶ Ajayan P.M., Schadler L.S., Braun P.V., *Nanocomposite science and technology.* Weinheim: Wiley; 2006, 239 p.
- ²⁷ A.A. Mamedov, N.A. Kotov, *Free-standing layer-by-layer assembled films of magnetite nanoparticles.* *Langmuir*; 2000; 16:5530-3.
- ²⁸ Ko H., Jiang C., Shulha H., Tsukruk V.V., *Carbon nanotube arrays encapsulated into freely suspended flexible films.* *Chem Mater*; 2005; 17:2490-3.
- ²⁹ K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, et al. *Science.* 2004; 306, 666.
- ³⁰ K.S. Novoselov, A.K. Geim. *Nature Materials.* 2007, 6, 183-191.
- ³¹ Dreyer D.R.; Park S.; Bielawski C.W.; Ruoff R.S. *Chem. Soc. Rev.* 2010, 39, 228-240.
- ³² I. Suarez-Martinez, N. Grobert, C.P. Ewels, *Carbon.* 2011, 50, 741-747.

- ³³ L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Statistical Physics. Part I, 3rd ed.*, Pergamon Press, Oxford, England; 1980.
- ³⁴ Lee C., Wei X., Kysar J.W., Hone J., *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene.*, *Science*; 2008; 321:385-8.
- ³⁵ Du X., Skachko I., Barker A., Andrei E.Y., *Approaching ballistic transport in suspended graphene.*, *Nat Nanotechnol*; 2008; 3:491-5
- ³⁶ Balandin A.A., Ghosh S., Bao W., Calizo I., Teweldebrhan D., Miao F., Lau C.N., *Superior thermal conductivity of single-layer graphene.*, *Nano Lett*; 2008; 8:902-7.
- ³⁷ Ni Z.H., Yu T., Lu Y.H., Wang Y.Y., Feng Y.P., Shen Z.X., *ACS Nano*. 2008; 2:2301.
- ³⁸ Lee C., Wei X., Kysar J.W., Hone J., *Science*. 2008; 321:385.
- ³⁹ A.K. Geim, *Science*; 2009; 324, 1530
- ⁴⁰ Bae S., Kim H., Lee Y., Xu X., Park J.S., Zheng Y., et al. *Nat Nanotechnol* 2010; 5, 574
- ⁴¹ Kravets V.G., Grigorenko A.N., Nair R.R., Blake P., Anissimova S., Novoselov K.S., et al. *Phys Rev B*. 2010; 81:155413
- ⁴² Ghosh S., Calizo I., Teweldebrhan D., Pokatilov E.P., Nika D.L., Balandin A.A., et al. *Appl Phys Lett*. 2008; 92:151911
- ⁴³ Pop E., Mann D., Wang Q., Goodson K., Dai H., *Nano Lett* 2005; 6:96
- ⁴⁴ M. Song, *Polymer graphene nanocomposites*, V.Mittal ed., Royal Society of Chemistry, Cambridge, Uk; 2012; Ch 1.
- ⁴⁵ H. Kim, A.A. Abdala, C.W. Macosko, *Macromolecules*, 2010; 43, 6515.
- ⁴⁶ V. Mittal, *Functional polymer nanocomposites with graphene: a review*, *Macromol. Mater. Eng.*, 2014; 299, 906-931.
- ⁴⁷ X. Dong, B. Li, A. Wei, X. Cao, M. B. Chan-Park, H. Zhang, L.-J. Li, W. Huang and P. Chen. *Carbon*, 2011; 49, 2944-2949.
- ⁴⁸ X. Wang, H. You, F. Liu, M. Li, L. Wan, S. Li, Q. Li, Y. Xu, R. Tian, Z. Yu, D. Xiang, J. Cheng, *Chem. Vapor Deposition*, 2009; 15, 53.
- ⁴⁹ M. Choucair, P. Thordarson and J. A. Stride. *Nat. Nanotechnol.*, 2009; 4, 30-33.
- ⁵⁰ X. Wang, L. Zhi, N. Tsao, Z. Tomovic, J. Li and K. Mullen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008; 47, 2990-2992.
- ⁵¹ M. Lotya, Y. Hernandez, P.J. King, R.J. Smith, V. Nicolosi, L.S. Karlsson, F.M. Blighe, S. De, Z. Wang, I.T. McGovern, G.S. Duesberg, J.N. Coleman, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009; 131, 3611-3620.
- ⁵² A.B. Bourlinos, V. Georgakilas, R. Zboril, T.A. Steriotis, A.K. Stubos and C.

- Trapalis, *Solid State Commun.*, 2009; 149, 2172-2176.
- ⁵³ Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F.M. Blighe, Z.Y. Sun, S. De, I.T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y.K. Gun'ko, J.J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, et al. *Nat. Nanotechnol.*, 2008; 3, 563-568.
- ⁵⁴ Stankovich, S., Richard D. Piner, Xinqi Chen, Nianqiang Wu, SonBinh T. Nguyen, Rodney S. Ruoff. *J. Mater. Chem.*, 2006; 16, 155-158.
- ⁵⁵ Hu K., Gupta M.K., Kulkarni D.D., Tsukruk V.V., *Ultra-robust graphene oxide-silk fibroin nanocomposites membranes*. *Adv Mater*, 2013; 25:2301-7.
- ⁵⁶ Kim J., Cote L.J., Kim F., Yuan W., Shull K.R., Huang J., *Graphene oxide sheets at interfaces*. *J. Am. Chem. Soc.* 2010; 132:8180-6.
- ⁵⁷ Pei S., Cheng H.M., *The reduction of graphene oxide*. *Carbon* 2012; 50:3210-28.
- ⁵⁸ Cheng Q., Wu M., Li M., Jiang L., Tang Z., *Ultra tough artificial nacre based on conjugated cross-linked graphene oxide*. *Angew Chem Int ed* 2013; 52:3750-5.
- ⁵⁹ M. Kato, A. Usuki, A. Okada, *J. Appl. Polym. Sci.* 1997; 66, 1718.
- ⁶⁰ M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, A. Okada, *Macromolecules*, 1997; 30, 6333.
- ⁶¹ G. Broza, K. Piszczek, K. Schulte, T. Sterzynski, *Compos. Sci. Technol.* 2007; 67, 890.
- ⁶² J. Liang, Y. Wang, Y. Huang, Y. Ma, Z. Liu, J. Cai, C. Zhang, H. Gao, Y. Chen, *Carbon*, 2009; 47, 922.
- ⁶³ W. Weng, G. Chen, D. Wu, *Polymer* 2005; 46, 6250.
- ⁶⁴ K. Hu, D.D. Kulkarni, I. Choi, V.V. Tsukruk, *Progress in polymer science* 2014; 39, 1934-1972
- ⁶⁵ N. Kolb, M. Winkler, C. Syldatk, and M. A. R. Meier, *Eur. Polym. J.* 51, 159 (2014).
- ⁶⁶ V. Froidevaux, C. Negrell, S. Cailld, J. P. Pascault, and B. Boutevin, *Chem. Rev.* 116, 14181 (2016).
- ⁶⁷ A. O'Neill, E. Archer, A. McIlhagger, P. Lemoine, and D. Dixon, *Polym. Compos.* 38, 528 (2015)
- ⁶⁸ L. Mazzocchetti, T. Benelli, E. D'Angelo, S. Ligi, G. Minak, E. Poodts, F. Tarterini, V. Palermo, and L. Giorgini, *2D Mater.* 4, 015020 (2017).
- ⁶⁹ Graphene-XT, <http://graphene.it/workinprogress/wp-content/uploads/GRAPHOS-Sol-G.pdf>, Accessed on March (2017).

⁷⁰ Minsung Kang, Seung Jun Myung, Hyoung-Joon Jin, *Nylon 610 and carbon nanotube composite by in situ interfacial polymerization*, *Polymer* 47 (2006) 3961–3966

⁷¹ C. Berti, M. Fiorini, and L. Sisti, *Europ. Polym. J.* 45, 70 (2009).

⁷² J. Jin, R. Rafiq, Y. Q. Gill, M. Song, *Europ. Polym. J.* 49, 2617 (2013).

⁷³ Q. Zhang, M. Yu, and Q. Fu, *Polym. Int.* 53, 1941 (2004).

⁷⁴ Laura Sisti, Grazia Totaro, Micaela Vannini, Loris Giorgini, Simone Ligi, Annamaria Celli, *Bio-Based PA11/Graphene Nanocomposites Prepared by In Situ Polymerization* *J NanosciNanotech* 18, 2018, 1169-1175.

7. Ringraziamenti

Giunti alla fine di questo lavoro per me si arriva anche alla fine di un lungo percorso, e trovo necessario in cuor mio dare uno sguardo al passato, valutando le difficoltà e gli ostacoli superati, ma soprattutto ringraziare chi, durante questa strada un po' in salita, ha contribuito, in svariati modi, a farmi arrivare alla meta.

Comincio col ringraziare il mio relatore, il professor Loris Giorgini, che mi ha dato la possibilità di collaborare a questo ambizioso progetto, molto stimolante e "concreto". La sua disponibilità nei miei confronti, e sono sicuro nei confronti di tutti i suoi dottorandi, ha dell'incredibile e non credo smetterò mai di ringraziarlo.

Ringrazio le mie correlatrici: Laura Sisti, Grazia Totaro e Micaela Vannini, con le quali ho lavorato e le quali mi hanno assistito in questo percorso di tesi. Non credo dimenticherò mai quei mesi passati insieme nei laboratori del DICAM. E grazie al Minimixer, che porca miseria, mai che non si dovesse rifare almeno 4 volte lo stesso provino, maledetto e noioso strumento!

Rimanendo in ambito accademico, ringrazio i professori, tutti quanti. Molti magari sottovalutano il loro egregio e impegnativo lavoro, diviso tra ricerca e insegnamento, ed anche il professore meno apprezzato dagli studenti merita comunque un grazie, per la dedizione mostrata alla formazione degli alunni, alla chimica e al buon nome di questo ateneo, in cui sono fiero di aver compiuto il mio percorso di studi.

Ovviamente ringrazio i miei genitori, i loro compagni e mia sorella, che mi hanno sostenuto, hanno tifato per me e mi hanno reso orgoglioso della mia scelta. E perché no, per averla pure finanziata!

Voglio ringraziare i miei amici, sia quelli "bolognesi", compagni di corso e non, la quale amicizia è nata tra i banchi di questo dipartimento e che hanno sicuramente contribuito al superamento della noia e, soprattutto, degli esami, sia quelli più vicini e più stretti, coi quali ho condiviso battute e alleggerito le mie giornate, e che ringrazio anche per essermi stati vicino.

Infine, ma importante come non mai, voglio ringraziare la mia ragazza, Yen, con un grazie speciale, per essere stata in questi anni pilastro e sostegno morale, al quale ho potuto appoggiarmi durante le fasi più critiche e senza la quale, probabilmente, non sarei potuto arrivare a chiudere questo capitolo.